



TUGAS AKHIR - TL141584

**ANALISIS PENGARUH WAKTU *SPUTTERING*
Pd DAN Ni PADA SINTESIS MATERIAL
ELEKTROKATALISIS BERBAHAN Pd-
Ni/*GRAPHENE* TERHADAP UNJUK KERJA
*DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)***

Yogi Nuriana
NRP. 2713 100 117

Dosen Pembimbing
Diah Susanti, S.T.,M.T.,Ph.D.
Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.
Prof. Dr. rer.nat. Tri Mardji Atmono

JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2017



TUGAS AKHIR - TL141584

**ANALISIS PENGARUH WAKTU *SPUTTERING*
Pd DAN Ni PADA SINTESIS MATERIAL
ELEKTROKATALISIS BERBAHAN Pd-
Ni/*GRAPHENE* TERHADAP UNJUK KERJA
*DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)***

**Yogi Nuriana
NRP. 2713 100 117**

Dosen Pembimbing
Diah Susanti, S.T.,M.T.,Ph.D.
Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.
Prof. Dr. rer.nat. Tri Mardji Atmono

JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2017

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT - TL141584

**ANALYSIS THE EFFECT OF Pd AND Ni
SPUTTERING TIME IN SYNTHESIS OF Pd-
Ni/GRAPHENE ELECTROCATALYST MATERIAL
ON THE PERFORMANCE OF DIRECT
METHANOL FUEL CELL (DMFC)**

**Yogi Nuriana
NRP. 2713 100 117**

Supervisor
Diah Susanti, S.T.,M.T.,Ph.D.
Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.
Prof. Dr. rer.nat. Tri Mardji Atmono

**MATERIALS AND METALLURGICALS ENGINEERING
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya 2017**

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**ANALISIS PENGARUH WAKTU *SPUTTERING* Pd DAN Ni
PADA SINTESIS MATERIAL ELEKTROKATALISIS
BERBAHAN Pd-Ni/*GRAPHENE* TERHADAP UNJUK
KERJA *DIRECT METHANOL FUEL CELL* (DMFC)**

TUGAS AKHIR

Diajukan Guna Memenuhi Salah Satu Syarat Untuk Memperoleh
Gelar Sarjana Teknik Material dan Metalurgi

Pada

Bidang Studi Material Inovatif
Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

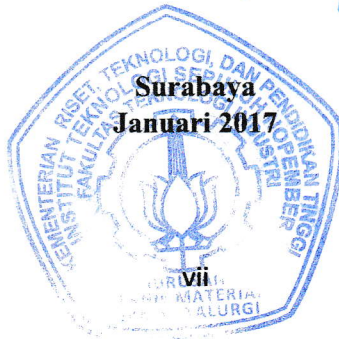
Yogi Nuriana
NRP. 2713 100 117

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

Diah Susanti, ST., M.T., Ph.D.----- (Pembimbing I)

Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.----- (Pembimbing II)

Prof. Dr. rer.nat. Tri Mardji Atmono ----- (Pembimbing III)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**ANALISIS PENGARUH WAKTU *SPUTTERING* Pd DAN Ni
PADA SINTESIS MATERIAL ELEKTROKATALISIS
BERBAHAN Pd-Ni/*GRAPHENE* TERHADAP UNJUK
KERJA *DIRECT METHANOL FUEL CELL* (DMFC)**

Nama Mahasiswa : Yogi Nuriana
NRP : 2713100117
Dosen Pembimbing I : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.
Dosen Pembimbing II : Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.
Dosen Pembimbing III : Prof. Dr. rer.nat. Tri Mardji Atmono

ABSTRAK

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) memiliki potensi untuk dikembangkan dengan menambahkan *graphene* sebagai material pendukung katalisnya karena luas permukaannya yang tinggi. Kemudian kinerjanya juga dapat ditingkatkan dengan penambahan logam yang sesuai seperti Nikel. Tujuan penelitian ini ialah menganalisa pengaruh waktu *sputtering* pada sintesis material elektrokatalis berbahan *graphene*/Pd-Ni terhadap unjuk kerja DMFC. *Graphene* diperoleh dari grafit yang dioksidasi menggunakan metode Hummer kemudian direduksi dengan serbuk Zn dan proses hidrotermal selama 12 jam pada temperatur 160°C. Kemudian didepositkan pada *carbon cloth* lalu dilapisi dengan logam Pd dan/atau Ni selama 15, 10 dan 5 menit dengan metode *radio-frequency sputtering*. Hasil penelitian menunjukkan waktu *sputtering* Pd(10) dan Pd(15)-Ni(5) memberikan hasil terbaik dengan nilai kapasitansi spesifik 32,86 F/g dan 23,30 F/g, *Electrochemical active surface area* (ECSA) sebesar 0,747 m²/g dan 0,371 m²/g berdasarkan pengujian *cyclic voltametry* (CV) pada larutan KOH 1M. Sedangkan pengujian pada elektrolit KOH+CH₃OH 1M menghasilkan rasio I_p/I_b 23,5 dan 47,36 serta densitas arus sebesar 4,80 mA/g dan 4,18 mA/g.

Kata kunci: DMFC, *Graphene*, Pd, Ni, *Sputtering*.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**ANALYSIS THE EFFECT OF Pd AND Ni
SPUTTERING TIME IN SYNTHESIS OF Pd-
Ni/GRAPHENE ELECTROCATALYST MATERIAL
ON THE PERFORMANCE OF DIRECT METHANOL
FUEL CELL (DMFC)**

Name : Yogi Nuriana
NRP : 2713100117
Advisor I : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.
Advisor II : Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.
Advisor III : Prof. Dr. rer.nat. Tri Mardji Atmono

ABSTRACT

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) has the potential to be developed by adding Graphene as a catalyst support material due to the high active surface area. Its performance also can be improved by the addition of suitable metal such as nickel. The purpose of this study is to analyze the influence of sputtering time on the synthesis of the electrocatalyst Graphene/Pd-Ni material on the performance of DMFC. Graphene was obtained from the oxidation process of graphite using Hummer method and followed by reduction process using Zn powder and hydrothermal processes for 12 hours at a temperature of 160°C. Graphene was then deposited on Carbon Cloth and coated with Pd and/or Ni for 15, 10 and 5 minutes by Radio-frequency Sputtering method. The results showed Pd(10) and Pd(15)-Ni(5) sputtering time gives the best results with specific capacitance value of 32.86 F/g and 23.30 F/g, ECSA of 0,747 m²/g and 0,371 m²/g based CV test on KOH solution 1M. CV test in CH₃OH + 1M KOH electrolyte give ratio I_f/I_b 23.5 and 47.36 and current density of 4,80 mA/g and 4.18 mA/g.

Keywords: DMFC, *Graphene*, Pd, Ni, *Sputtering*.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan nikmat, anugerah, serta karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir (TA) di jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS yang berjudul:

“Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)”

Tugas Akhir ini disusun sebagian syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik (S.T) di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi (JTMM) FTI-ITS. Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, Tugas Akhir ini tidak dapat terselesaikan dengan baik. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberi dukungan, bimbingan, dan doa kepada penulis hingga Tugas Akhir ini dapat diselesaikan.

1. Orang tua penulis, Ibu Ninik Seniwati dan Bapak Tatang Suyatna serta kakak penulis, Ali Firman Mardiana, yang selalu mendukung penulis, memberikan doa dan dukungan yang tak ternilai.
2. Dr. Diah Susanti, S.T., M.T selaku dosen pembimbing tugas akhir yang telah memberikan ilmu, bimbingan dan wawasan kepada penulis.
3. Ibu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si. selaku dosen co-pembimbing tugas akhir penulis yang telah memberikan arahan dan tambahan wawasan
4. Prof. Dr. rer. nat Trimardji Atmono selaku co-pembimbing tugas akhir yang telah membantu penulis selama melakukan proses *sputtering* di BATAN, Yogyakarta.

5. Saudari Diah Ayu Safitri dan Mbak Yeny Widya Rakhmawati sebagai rekan di Laboratorium Kimia Material yang selalu membantu penulis dalam proses pengerjaan tugas akhir.
6. Saudari Russalia Istiani yang telah membantu penulis dalam karakterisasi material sebagai bahan uji.
7. Saudari Kartika dan Clarissa dari jurusan kimia ITS yang telah membantu penulis selama pengujian sampel.
8. Ibu-Bapak dosen dan karyawan JTMM FTI-ITS atas pengajaran dan pelayanan yang diberikan kepada penulis selama tujuh semester kuliah
9. Teknik Material dan Metalurgi angkatan 2013 yang selalu mendukung dan membantu kelancaran proses Tugas Akhir.
10. Seluruh pihak yang telah memberikan bantuan dalam penulisan tugas akhir ini.

Penulis berharap tugas akhir ini dapat bermanfaat bagi seluruh pihak yang membaca. Penulis juga menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan tugas akhir ini, sehingga penulis sangat menerima kritik dan saran dari para pembaca.

Surabaya, 9 Januari 2017

Penulis,

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	xiii
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR TABEL	xx
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Sel Bahan Bakar (<i>Fuel Cell</i>)	5
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC).....	8
2.3 Material Elektrokatalis	11
2.4 <i>Graphene</i>	14
2.5 Logam Paladium.....	22
2.6 Logam Nikel.....	24
2.7 Proses Sputtering	25
2.8 Penelitian Sebelumnya	26
BAB 3 METODOLOGI	31
3.1 Bahan dan Alat	31
3.2 Diagram Alir Penelitian.....	35
3.3 Metoda Penelitian.....	38
3.4 Pengujian	42
BAB 4 ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	49
4.1 Pengujian X-Ray Diffraction (XRD).....	49
4.2 Pengujian Scanning Electron Microscope (SEM).....	54
4.3 Pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> (CV)	63

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	79
5.1 Kesimpulan.....	79
5.2 Saran	79
DAFTAR PUSTAKA.....	xxi
LAMPIRAN	xxvii
BIODATA PENULIS	xxxix

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema Sebuah Sel Bahan Bakar	7
Gambar 2.2 Skema kerja <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	10
Gambar 2.3 Model struktur <i>Graphene</i> (a) TEM, (b) SEM, (c), single atomic layer grafit, (d) TEM resolusi tinggi	14
Gambar 2.4 Skema Representasi <i>Graphene</i> ; C60(<i>bucky balls</i> -kiri)	15
Gambar 2.5 (a) <i>Graphene</i> beberapa layer, (b) <i>Graphene</i> satu layer	17
Gambar 2. 6 Struktur ikatan σ dan π pada <i>Graphene</i>	17
Gambar 2.7 Pola XRD Grafit, Grafit Oksida, dan <i>Graphene</i>	18
Gambar 2. 8 Grafit dioksidasi menjadi grafit oksida, kemudian grafit oksida direduksi menjadi <i>Graphene</i>	19
Gambar 2.9 <i>Radio-frequency Sputter</i>	26
Gambar 3.1 <i>X-Ray Diffractometer</i>	33
Gambar 3.2 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	34
Gambar 3.3 Instrumen <i>Cyclic Voltammeter</i>	34
Gambar 3.4 Diagram Alir Sintesis Grafit Oksida	35
Gambar 3.5 Diagram Alir Sintesis <i>Graphene</i>	36
Gambar 3.6 Diagram Alir Sintesis Katalis Pd-Ni/ <i>Graphene</i>	37
Gambar 3.7 Diagram Alir Pengujian	38
Gambar 3.8 Mekanisme Ultrasonikasi	39
Gambar 3 9 Imregansi <i>Graphene</i> pada <i>Carbon Cloth</i>	41
Gambar 3.10 <i>Carbon cloth-graphene</i> a) sebelum dilakukan sputtering dan b) setelah dilakukan <i>sputtering</i>	42
Gambar 3.11 Pola Difraksi Sinar X	43
Gambar 3.12 Mekanisme Kerja SEM	44
Gambar 3.13 Set up tiga elektroda	45
Gambar 3.14 Preparasi elektroda kerja	46
Gambar 3.15 Material elektrokatalis	Error! Bookmark not defined. 47
Gambar 4.1 Hasil XRD grafit, grafit oksida dan <i>Graphene</i>	49

Gambar 4.2 Hasil XRD CC- <i>Graphene</i> , CC- <i>Graphene</i> /Ni(15) dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15).....	51
Gambar 4.3 Hasil XRD CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(5), CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(10) dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(15).....	53
Gambar 4.4 Morfologi permukaan (a) grafit, (b) grafit oksida, dan (c) <i>Graphene</i> dengan SEM perbesaran 5000x	54
Gambar 4.5 Morfologi (a) <i>Carbon cloth</i> b) impregnasi <i>Graphene</i> dengan perbesaran 5.000x	55
Gambar 4.6 Morfologi <i>Carbon Cloth-Graphene</i> variasi <i>sputtering</i> (a) Pd(15) (b) Pd(10), (c) Pd(5) dan (d) Ni(15) dengan perbesaran 10000x.....	58
Gambar 4.7 Morfologi <i>Carbon Cloth-Graphene</i> variasi <i>sputtering</i> (a) Pd(15)-Ni(15) (b) Pd(15)-Ni(10), dan (c) Pd(15)-Ni(5) dengan perbesaran 10000x.....	59
Gambar 4.8 Uji SEM-EDX a) CC-G dan b) CC-G/Ni15.....	60
Gambar 4.9 Uji SEM-EDX dengan variasi <i>sputter</i> Pd a) 15 menit, b) 10 menit, dan c) 5 menit.....	60
Gambar 4.10 Uji SEM-EDX dengan variasi <i>sputter</i> Pd 15 menit dan Ni a) 15 menit, b) 10 menit, dan c) 5 menit.....	71
Gambar 4.11 Kurva hasil pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> pada <i>Carbon Cloth</i> (CC), CC- <i>Graphene</i> , CC- <i>Graphene</i> /Ni(15), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15) dalam elektrolit KOH 1M	73
Gambar 4.12 Kurva hasil pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> pada CC- <i>Graphene</i> /Pd(5), CC- <i>Graphene</i> /Pd(10), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15) dalam elektrolit KOH 1M.....	65
Gambar 4.13 Kurva hasil pengujian <i>Cyclic Voltammetry</i> pada CC- <i>Graphene</i> /Pd(15), CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(5), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(10) dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(15) dalam elektrolit KOH 1M.....	67
Gambar 4.14 Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada. CC- <i>Graphene</i> /Ni(15), CC- <i>Graphene</i> /Pd(15), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(15)	70

Gambar 4.15 Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada. CC- <i>Graphene</i> /Pd(5), CC- <i>Graphene</i> /Pd(10), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15).....	72
Gambar 4.16 Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada CC- <i>Graphene</i> /Pd(15), CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(5), CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(10), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni(5).....	73

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Perbandingan Material <i>Support</i> Berbasis Karbon.....	15
Tabel 2. 2 Sifat-sifat <i>Graphene</i>	18
Tabel 2.3 Sifat Fisika Paladium	25
Tabel 2.4 Sifat Fisika Nikel	26
Tabel 2.5 Perbandingan Penelitian Mengenai Pengaruh <i>Graphene</i> pada Sel Bahan Bakar <i>Methanol</i> Dengan Berbagai Perlakuan Sintesis.....	30
Tabel 3.1 Variasi Waktu <i>Sputtering</i> Pd, Ni dan Pd-Ni	42
Tabel 4.1 Perbandingan Hasil XRD, Grafit, Grafit Oksida dan <i>Graphene</i>	51
Tabel 4.2 Perbandingan hasil XRD CC- <i>Graphene</i> , CC- <i>Graphene</i> /Ni(15), CC- <i>Graphene</i> /Pd(15), dan CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)-Ni	55
Tabel 4.3 Data Persen Berat Hasil Uji SEM-EDX elektrokatalis CC- <i>Graphene</i> yang Di- <i>sputtering</i> dengan Pd dan/atau Ni dengan variasi waktu 5, 10, dan 15 menit	63
Tabel 4.4 Perhitungan Kapasitansi Pada Hasil <i>Cyclic Voltammetry</i>	67
Tabel 4.5 Perhitungan ECSA dengan Elektrolit KOH 1M.	69
Tabel 4.6 Nilai If, Ib, Rasio If/Ib, serta Densitas Arus Tiap Variasi Sampel.....	75
Tabel 4.7 Perbandingan hasil dengan penelitian lain.....	77
Tabel 4.8 Perbandingan hasil penelitian yang dilakukan di laboratoium kimia material.....	78

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Permasalahan energi yang terus meningkat akibat tergantungnya kebutuhan energi manusia pada pemakaian bahan bakar fosil yang semakin menipis dan menghasilkan emisi gas yang mencemari lingkungan menuntut sumber energi baru yang minim emisi, murah, tersedia dalam jumlah tak terbatas, dan ramah lingkungan. Salah satu energi terbarukan yang dapat dikembangkan saat ini ialah *fuel cell*. *Fuel cell* serupa dengan baterai yang menghasilkan listrik dari reaksi elektrokimia. Sebuah *fuel cell* menggunakan suplai eksternal dari energi kimia dan dapat berjalan tanpa batas waktu, selama sumber bahan bakarnya masih disuplai, yakni hidrogen dan oksigen. Terdapat beberapa jenis *fuel cell* berdasarkan elektrolit ataupun bahan bakar utamanya, yaitu *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC), *Solic Acid Fuel Cell* (SAFC), *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC), dan lain-lain. *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) merupakan *fuel cell* dengan membran polimer dan menggunakan bahan bakar metanol. DMFC merupakan salah satu *fuel cell* yang dapat beroperasi pada temperatur rendah dan kualitasnya seperti performa, durabilitas, dan efisiensi, sangat dipengaruhi oleh material elektrokatalisnya. Material yang digunakan *fuel cell* sebagai elektrokatalis, yaitu material berbasis platinum, ruthenium, dan paladium.

Paladium memiliki lebih banyak keunggulan dibandingkan ruthenium dan platina karena dapat secara luas digunakan dalam *fuel cell*, harganya yang jauh lebih murah, dan memiliki ketersediaan yang lebih banyak walaupun memiliki *oxygen reduction reaction* (ORR) yang lebih rendah (Serov, 2009). Selain itu untuk meningkatkan efektivitas katalis, dapat digunakan material lain sebagai pendukung salah satunya material berbasis karbon. Material berbasis karbon seperti seperti *carbon black* (CB), *carbon nanofibers* (CNFs), *carbon nanotubes*

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



(CNTs), dan *Graphene* memiliki luas permukaan yang tinggi, konduktivitas elektrik yang baik, afinitas yang tinggi dan durabilitas (Sharma, 2012). Dibandingkan dari semua bentuk grafit, *graphene* memiliki potensi yang lebih menjanjikan. *Graphene* memiliki beberapa sifat yang baik, antara lain, mobilitas muatan yang tinggi ($230.000 \text{ cm}^2/\text{V-s}$), konduktivitas termal yang tinggi (3000 W/m-K), dan luas permukaan yang besar ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) (Singh, et al., 2011). Dengan demikian, *graphene* sesuai untuk meningkatkan efisiensi kerja DMFC sebagai material pendukung elektrokatalisisnya.

Jing-Jing et al (2014) melakukan penelitian dengan mensintesis Pd-Au/*Graphene* pada kondisi solvotermal dan uji *Cyclic Voltammetry* (CV) pada media alkalin menunjukkan nilai *Electrochemical Surface Area* (ECSA) terbaik sebesar $32,81 \text{ m}^2/\text{g}$ lebih besar dari Pd *black* dengan nilai $10,61 \text{ m}^2/\text{g}$. Ratnasari (2016) dengan bahan katalis Au/*Graphene*, Pd/*Graphene*, dan PdAu/*Graphene* memperoleh nilai ECSA sebesar $79,4 \text{ cm}^2/\text{mg}$, $147 \text{ cm}^2/\text{m}$ dan $45,4 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Pada penelitian lain, Lystiana et al (2016) dengan bahan katalis Pd/*Graphene* memperoleh nilai ECSA sebesar $377,33 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Penelitian tentang elektrokatalis Pd-Ni/*Graphene* untuk oksidasi metanol dengan sintesis metode *sputtering* belum pernah dilaporkan sebelumnya. Hsieh (2009) pernah melakukan penelitian tentang Pt-Ni/CNTs untuk katalis oksidasi metanol dan menunjukkan performa yang lebih baik dari pada Pt/CNTs. Pada penelitian ini akan dibahas pengaruh penambahan nikel pada elektrokatalis berbahan Pd-Ni/*Graphene* dalam meningkatkan aktifitas elektrokimia dalam reaksi oksidasi metanol.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah yang digunakan dalam penelitian antara lain:



1. Bagaimana pengaruh waktu *sputtering* Pd dan Ni terhadap struktur dan morfologi *graphene* yang telah diimpregnasi ke *carbon cloth* sebagai katalis DMFC?
2. Bagaimana pengaruh variasi waktu *sputtering* nikel dan paladium pada sintesis elektrokatalis berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap unjuk kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)?

1.3 Batasan Masalah

Agar penelitian ini terarah dan tidak menyimpang dari permasalahan yang ditinjau, maka batasan masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Pengotor serbuk grafit dan Zn diabaikan.
2. Ukuran serbuk grafit dan Zn dianggap sama.
3. Kecepatan *stirring* dari *magnetic stirrer* dianggap konstan.
4. Temperatur pada hot plate dianggap akurat.
5. Laju kenaikan dan penurunan temperatur dianggap konstan.
6. Temperatur saat *holding* dianggap konstan.
7. Waktu tahan dianggap akurat.
8. Temperatur dan tekanan udara sekitar dianggap konstan.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan yang diharapkan dari penelitian adalah menganalisis pengaruh waktu *sputtering* Pd dan Ni pada sintesis elektrokatalis berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap unjuk kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) dengan karakterisasi meliputi *X-Ray Drifraction*, *Scanning Electron Microscopy*, dan *Cyclic Voltammetry*.

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



1.5 Manfaat Penelitian

Dengan penelitian ini diharapkan dapat memperoleh material elektrokatalis dengan bahan Pd-Ni/*Graphene* pada waktu *sputtering* yang sesuai dan memiliki karakteristik tertentu yang dapat digunakan pada *Direct Methanol Fuel Cell*, serta dapat digunakan untuk rujukan penelitian-penelitian selanjutnya.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

Seiring dengan menipisnya cadangan energi di dunia, cadangan energi baru yang memiliki spesifikasi tertentu sangat dibutuhkan. Spesifikasi tersebut antara lain; dapat digunakan secara terus menerus (dapat diperbarui), dapat mengurangi emisi bahan bakar fosil serta konsentrasi gas rumah kaca. Hal ini mendorong para ilmuwan untuk melakukan penelitian dalam skala besar untuk mengembangkan alternatif dari energi yang lebih ramah lingkungan. Sel bahan bakar, dengan emisi gas polutan, CO₂, NO_x, SO_x, yang sangat rendah, bahkan dapat dikatakan nol menjadi solusi terbaik untuk dikembangkan. Saat ini, sel bahan bakar secara luas dianggap sebagai sumber energi yang efisien dan tidak menghasilkan polusi yang menyediakan densitas dan efisiensi energi yang lebih besar dibandingkan dengan sumber energi lain atau sistem konvensional (Rajalakhshmi, 2008).

Teknologi *Fuel Cell* pertama kali ditemukan oleh Sir William Robert Grove pada tahun 1893. Ia mendemonstrasikan pemecahan uap menjadi hidrogen dan oksigen dengan pemanasan katalis seperti platinum. Pada masa sekarang, proses ini dinamakan *reformer*. Perkembangan teknologi ini baru terasa setelah berkembangnya teknologi material. Aplikasi yang paling mutakhir dari *Fuel Cell* ialah *Fuel Cell* berbahan bakar alkalin pada pesawat ulang alik NASA (Hasan, 2007).

Keunggulan utama sel bahan bakar dibandingkan dengan pembangkit listrik konvensional ialah sebagai berikut:

1. Memiliki efisiensi tinggi dari 40% sampai 60%, sedangkan untuk kogenerasi dapat mencapai 80%.
2. Tidak menimbulkan suara bising.
3. Konstruksinya modular sehingga fleksibel dalam menyesuaikan dengan sumber bahan bakar yang ada.

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



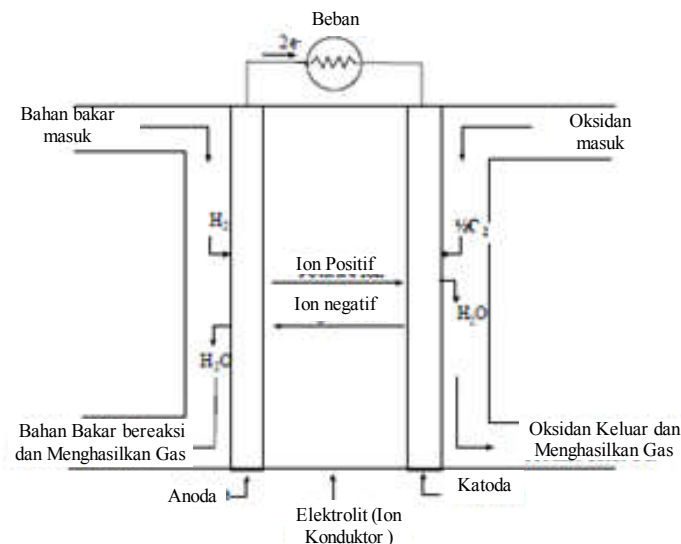
4. Mampu menanggapi dengan cepat terhadap perubahan bahan bakar atau oksigen. (Hasan, 2007)

Sel bahan bakar merupakan peralatan elektrokimia yang mengubah energi kimia dari bahan bakar seperti hidrogen, metanol, dan oksidan (udara atau oksigen murni) dengan bantuan katalis ke energi listrik, panas dan air. Secara umum sel bahan bakar terdiri dari beberapa unit sel. Peralatan tersebut mengubah energi kimia ke energi listrik secara elektrokimia. Struktur fisik dasar atau blok dari sel bahan bakar terdiri dari lapisan elektrolit yang ditempelkan pada anoda dan katoda. Skematik dari sebuah unit sel ditunjukkan pada **Gambar 2.1** dimana bahan bakar, reaktan atau produk gas dan konduksi ion mengalir melalui sel dan menghasilkan listrik.

Pada tipikal sel bahan bakar, bahan bakar diumpankan secara terus menerus ke anoda (elektroda negatif) dan sebuah oksidan (biasanya oksigen dari udara) diumpankan ke katoda (elektroda positif). Reaksi elektrokimianya berada pada elektroda untuk memproduksi arus listrik melalui elektrolit, sehingga arus listrik dihasilkan dan dapat menjalankan beban. Meskipun sel bahan bakar serupa dengan baterai, mereka berbeda pada beberapa hal. Baterai menggunakan sistem penyimpanan energi dimana semua energi yang tersedia disimpan pada baterai itu sendiri (setidaknya sebuah reduktan). Baterai akan memproduksi energi listrik ketika terdapat reaktan kimia yang dikonsumsi. Sebuah sel bahan bakar, sama sekali berbeda, energi dikonversi ketika bahan bakar dan oksidan disuplai secara berkala. Secara prinsip, sel bahan bakar memproduksi energi terus menerus selama bahan bakar disuplai (EG & G Technical Services, 2004).



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

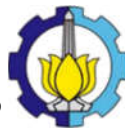


Gambar 2.1 Skema Sebuah Sel Bahan Bakar (*EG & G Technical Services, 2004*)

Sel bahan bakar diklasifikasikan pada jenis bahan bakar dan elektrolitnya yang nantinya akan menentukan reaksi pada elektroda dan tipe ion yang membawa arus melewati elektrolit. Saat ini terdapat enam jenis sel bahan bakar, yakni: *proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)*, *alkaline fuel cell (AFC)*, *phosphoric acid fuel cell (PAFC)*, *molten carbonate fuel cell (MCFC)*, *solid oxide fuel cell (SOFC)* dan *microbial fuel cell (MFC)*. PEMFC, AFC, PAFC, dan MFC, dapat dioperasikan pada temperatur yang relatif rendah (50- 200°C), sedangkan MCFC dan SOFC pada temperatur yang lebih tinggi (650-1000°C) (Sammes, 2006).

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



Pada dasarnya, sel bahan bakar masih memiliki kekurangan yang perlu dikembangkan. Tujuan utama dari teknologi sel bahan bakar ialah untuk menekan harga, meningkatkan performansi dan ketahanan material. Namun saat ini sistem sel bahan bakar dikatakan masih mahal dan memiliki durabilitas yang rendah. Beberapa capaian dilakukan untuk mengurangi harga dan meningkatkan performansi sel bahan bakar, yakni:

1. Mengurangi proses elektrokatalis yang lambat pada elektroda sel bahan bakar.
2. Mengembangkan struktur nano dari lapisan tipis Pt (misal, 3M's elektroda nanostructured thin film (NSTF))
3. Mengurangi ukuran partikel dari elektrokatalis.
4. Mengurangi unsur individu Pt dengan mengembangkan paduan metalik (binary dan ternary) dan Pt-bebas elektrokatalis.
5. Meningkatkan dispersi elektrokatalis dengan menggunakan metode fabrikasi.
6. Mengembangkan metode fabrikasi MEA (*membrane electrode assembly*) untuk memperoleh dispersi dan kegunaan elektrokatalis yang lebih baik.
7. Menggunakan teknik baru untuk meningkatkan transport-massa pada permukaan elektroda sel bahan bakar.
8. Meningkatkan performansi elektrokatalis berbasis karbon dan mengeksplor material elektrokatalis berbahan non-karbon. (Sammes, 2006)

2.2 *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) merupakan salah satu jenis *Polymer electrolyte membrane fuel cells* (PEMFC). DMFC menggunakan methanol atau larutan methanol sebagai bahan bakar dan bekerja pada kisaran temperatur ruang.



Performansinya terdapat pada dukungan material elektrokatalisnya yang memiliki dampak besar terhadap kinerja, durabilitas dan efisiensi sel bahan bakar. Tipikal komponen sel pada PEFC berupa stack yang terdiri dari:

- a. Membran pertukaran ion
- b. Lapisan konduktif elektrik berporos.
- c. Sebuah elektrokatalis (pada elektroda) dengan jarak antara lapisan dan membran.
- d. Sel penghubung dan plat yang mendistribusikan bahan dan oksidan ke bagian reaktif menggunakan aliran secara elektrik yang terhubung dengan sel.

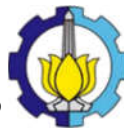
Permasalahan katalis di anoda dan katoda pada DMFC ialah adanya *kinetic loss*. Katalis yang digunakan untuk proses oksidasi methanol di anoda maupun proses reduksi di katoda pada umumnya senyawa berbasis logam Platina (Pt). Namun Pt pada anoda mudah jenuh oleh karbon monoksida (CO). Di samping itu, harganya yang sangat mahal dapat menghabiskan biaya sekitar 40% untuk fabrikasi DMFC sendiri. Oleh karena itu perkembangan teknologi katalis menggunakan campuran Pt dengan logam lain seperti: Re, Ru, Rh, Os, Mo, Pb, Bi, dan Sn sangat luas. Selain itu, juga dapat menggunakan paduan dua logam atau lebih menggunakan Pt seperti: Pt/Ru, Pt/Sn, Pt/Mo, Pt/Ru/Rh, Pt/Ru/Os. Logam lain dengan dengan kapasitansi yang hampir sama dengan Pt juga digunakan seperti Palladium (Pd), terkadang dipadukan dengan logam lain seperti Fe, Ni, dan Co.

2.2.1 Cara kerja *Direct Methanol Fuel Cell*

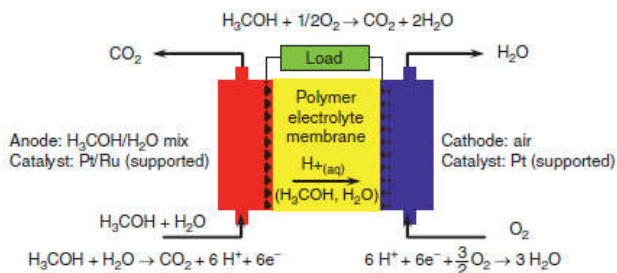
Kebanyakan DMFC bekerja pada elektrolit asam dikarenakan adanya sifat “penolakan-karbon dioksida” yang mengurangi pengaruh pada konduktivitas ionik. Metanol berbentuk cair pada temperatur ruang. DMFC dapat dioperasikan dengan suplai bahan bakar dari fase liquid sebaik dari fase gas

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

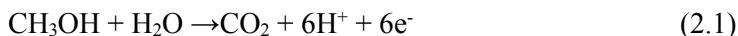


setelah menguap (Gogel, 2009). Reaksi keseluruhan pada DMFC dapat dilihat pada **Gambar 2.2**.



Gambar 2.2 Skema kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (Hoogers, 2002)

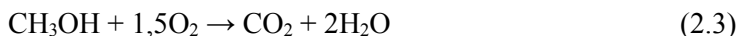
Seperti ditunjukkan pada gambar metanol dan air dioksidasi pada lapisan katalis di anoda dan melepaskan electron serta proton selama pengoperasian. Berikut adalah reaksinya:



Elektron berpindah melalui eksternal sirkuit ke katoda ketika proton masuk ke dalam membran elektrolit ke katoda. Pada lapisan katalis katoda, oksigen dari udara bertemperatur ruangan bereaksi dengan elektron dan proton dan menghasilkan air seperti yang dituliskan Li (2012) dengan reaksi sebagai berikut:



Sehingga reaksi keseluruhan adalah:



Pada membran elektrolit, komponennya memiliki pori yang sangat kecil sehingga tidak mengijinkan atom hidrogen



untuk melewati pori membran. Membran elektrolit ini bersifat *proton exchange* (H^+) di mana dalam strukturnya akan terjadi suatu mekanisme pertukaran ion sehingga konduktifitas proton yang diharapkan pada kondisi *humidified membrane* 2×10^{-2} S/cm (ketahanan 0,05 ohm cm^2 untuk membran dengan ketebalan 50 mikrometer). Selain itu ketahanan dan kestabilan terhadap zat kimia dan termal ($300^\circ C$) sangatlah menentukan performansi arus yang dihasilkan (Hasan, 2007).

2.3 Material Elektrokatalis

Pada komponen ini akan terjadi proses reduksi-oksidasi gas di mana proton dan elektron akan dihasilkan. Dengan ketebalan yang cukup kecil (5 – 50 mikrometer) diharapkan mempunyai kontak yang cukup baik dengan membran, sehingga akan terjadi mekanisme transfer proton yang cukup baik. Berkaitan dengan reduksi oksidasi dan air yang dihasilkan sebagai hasil reaksi (katoda) maka hal lain yang dipersyaratkan adalah komponen ini mengandung bahan yang bersifat konduktif terhadap proton, konduktif terhadap elektron dan bersifat hidropobik terhadap air (Hasan, 2007).

Interaksi yang baik antara katalis dan material support-nya tidak hanya meningkatkan efisiensi dan mengurangi *catalyst loss* tetapi juga menentukan transfer energi. Material support dapat menambah performansi katalis dan durabilitas dengan mengurangi racun katalis (seperti CO, S, dll); dan dalam beberapa kasus racun tersebut dapat mempengaruhi ukuran partikel katalis. Sehingga, pemilihan dari material katalis merupakan hal yang penting dan sangat menentukan sifat, performansi, *lifetime* dan efektivitas biaya pada katalis dan sel bahan bakar secara keseluruhan. Faktanya, dapat dikatakan bahwa usaha untuk memperoleh katalis yang lebih baik dapat dikategorikan pada beberapa hal:

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



- (1) Menggunakan Pt berbasis dua logam (*bi-metallic* dan sistem katalis tiga logam (*ternary*) dan logam lain untuk mengurangi ketergantungan terhadap Pt
- (2) Meningkatkan support katalis.

Sehingga material yang lebih cocok sebagai pengganti Pt ialah selain golongan Platinum atau logam transisi, yaitu palladium, ruthenium, rhodium, iridium, dan osmium. (Yang, 2012)

Material elektrokatalis berbasis karbon memiliki kelebihan yang dibutuhkan, yakni ketahanan korosi karbon (oksidasi) pada potensial tinggi, relatif murah dan memiliki performansi tinggi. Hal tersebut menjadikan karbon sebagai salah satu material yang menjanjikan yang dapat meningkatkan kinerja elektrokatalis elektroda pada sel bahan bakar seperti pada **Gambar 2.1** (Sharma, 2012).

Aktivitas elektrokatalis dapat diuji dengan menggunakan uji *cyclic voltamogram*, yang dapat menghasilkan luasan permukaan aktif dari elektrokatalis yang disebut sebagai ECSAs (*Electrochemical Surface Area*) yang dapat dirumuskan dengan persamaan (Cooper, 2009). Sedangkan kemampuan elektrokatalis ini dalam kemampuan mengoksidasi bahan bakar, juga dapat diukur menggunakan pengujian CV.

$$ECSAs = \frac{Q}{RL} \quad (2.4)$$

Q = Jumlah muatan (mC)

R = $405 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, besaran yang diperlukan untuk reduksi *monolayer* katalis

L = Loading katalis (g)



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Tabel 2.1 Perbandingan Material Support Berbasis

Type Material Support	Sifat	Katalis (Ukuran Partikel)	ECSA (m ² /g)	Power Density (mW/cm ²)	Observasi
Carbon Nanotube (CNT), Single Walled CNT (SWCNT), Multiwalled CNT (MWCNT)	1. sp ² karbon 2. Hidrofobik 3. Konduktivitas tinggi	Pt (2-5 nm), 0.04 mg/cm ² Mono, paduan binary and, tertiary	≥44.3 (anoda)	39.3-62 (anoda) 595 (katoda)	1. Ukuran partikel katalis yang lebih besar. 2. Dispersi logam baik untuk SWCNT 3. Stabilitas logam yang tinggi untuk MWCNT
Carbon Nanofiber (CNF)	1. Konduktivitas tinggi (3,9 S/cm) 2. Daya tahan tinggi	Pt (3,8 nm, <5 nm), Pt-Ru (<5 nm)	20-80	93 (anoda) 900 (katoda)	1. Tahanan stabilitas tinggi 2. Meningkatkan ORR
<i>Graphene</i> , few layer <i>graphene</i> (FLG)	1. sp ² karbon struktur lembaran bergelombang 2. Hidrofobik 3. Konduktivitas tinggi 10 ² -10 ⁴ S/cm	Pt, Pd, Pt-Ru, Pt-Pd	44,6-81,6	390-440 (katoda)	1. Biasanya diproduksi dari GO yang direduksi 2. Dapat dipreparasi lembar <i>graphene</i> 3. Ketahanan CO tinggi 4. Sifat tergantung metode sintesis yang digunakan
Grafir Oksida (GO)	1. sp ² , sp ³ karbon 2. Konduktivitas bervariasi <10 ⁴ S/cm 3. Hidrofilik 4. Gugus fungsi O sedikit	Pt (2-6 nm), Pt-Ru	<113	128	1. Cacat O membentuk dispersi merata 2. Meningkatkan loading tinggi dengan ukuran partikel kecil

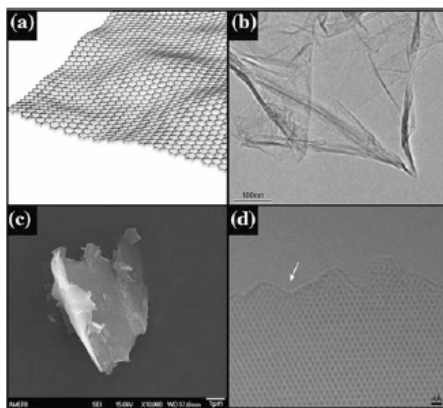
(Sharma, 2012)



2.4 *Graphene*

Menurut IUPAC definisi *Graphene* merupakan sebuah satu lapis karbon dari struktur grafit. Tercatat dari IUPAC bahwa sebelumnya deskripsi seperti lembaran grafit atau lembaran karbon telah digunakan pada bentuk *Graphene*. Karena desain grafit merupakan modifikasi dari elemen karbon yang dapat berupa lembaran-lembaran planar dari atom-atom karbon seperti pada **Gambar 2.3**. Setiap atom berikatan dengan tiga atom pada struktur *honey-comb* membentuk sekat menjadi bentuk tiga dimensi (Brownson, 2014). Kristal *Graphene* adalah sebuah lapisan dua dimensi yang terdiri dari hibridisasi sp^2 atom karbon, yang berasal dari salah satu diantara lima kisi dua dimensi Baravis yang disebut kisi heksagonal.

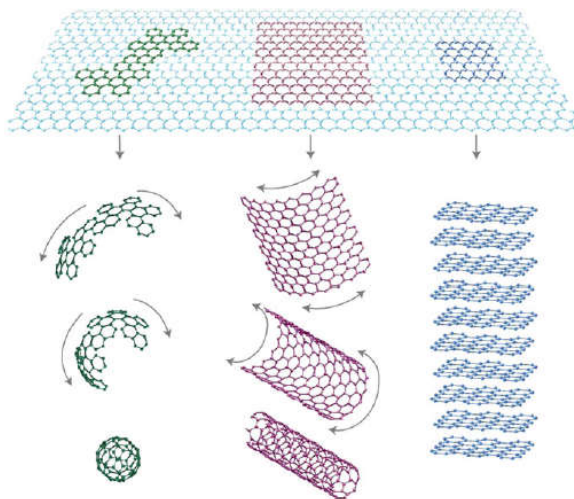
Graphene merupakan turunan utama dari karbon dan berasal dari keluarga besar nanomaterials fullerene yang merupakan blok penting untuk membentuk dimensi allotropi dan secara luas digunakan sebagai material untuk elektroda.



Gambar 2 3 Model struktur *Graphene* (a) TEM, (b) SEM, (c), *single atomic layer* grafit, (d) TEM resolusi tinggi (Listyana, dkk, 2016)



Atom penyusun grafit, fullerene dan *Graphene* memiliki susunan struktural dasar yang sama. Setiap struktur dimulai dengan enam karbon yang terikat erat bersama-sama (dengan pemisahan secara kimia $\sim 0,142$ nm) dengan bentuk heksagonal lattice. *Graphene* dapat membentuk berbagai macam grafit. Sebuah lembaran *Graphene* dapat digulung menjadi bola yang disebut dengan carbon nanotube (CNT) seperti pada **Gambar 2.4** yang selanjutnya dapat dikategorikan menjadi single atau multi walled tergantung dari jumlah lembarnya (SWCNTs/MWCNTs), carbon nanofiber (CNF), CNs (tengah), dan grafit (kanan).



Gambar 2.4 Skema Representasi *Graphene*; *bucky balls*-kiri
(Zhenan Bao, 2011)

Bentuk lain dari *Graphene* yang secara umum digunakan pada literatur ialah *Graphene oxide* (GO). GO terdiri dari

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



Graphene yang dioksidasi dengan proses fabrikasi atau kontak secara langsung dengan udara. Namun bentuk ini biasanya secara kimia atau secara elektrokimia tereduksi sebelum digunakan.

Graphene sering digunakan sebagai bangunan teoritis untuk mendeskripsikan kristal grafit, untuk mempelajari pembentukan CNTS dan memprediksi sifat elektroniknya yang baik (Terrones, 2010). Struktur *Graphene* yang berbentuk heksagonal menyebabkan *Graphene* memiliki sifat yang baik seperti yang disebutkan oleh (Brownson, 2014) berikut.

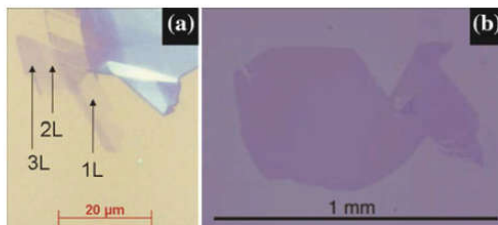
Tabel 2.2 Sifat-sifat *Graphene*

Sifat	Rincian
Transparansi Optik	97,7%
Mobilitas Elektron	$200.000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Konduktivitas Termal	$5000 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$
Luas Permukaan Spesifik	$2630 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$
Kekuatan Patah	42 N m^{-1}
Modulus Elastisitas	0,25 TPa

(Sumber: Listyana et al, 2016)

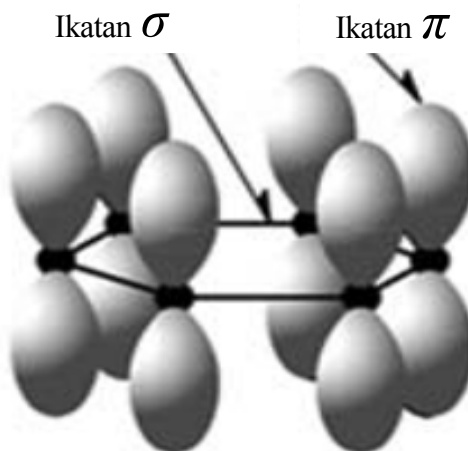
2.4.1. Struktur dan Morfologi

Sesuai dengan definisinya, *Graphene* merupakan satu lapis atom karbon dalam kisi heksagonal dengan ketebalan tidak lebih dari 1nm. *Graphene* didapatkan dari pengelupasan struktur grafit oksida yang telah direduksi, sehingga hanya menyisakan beberapa layer yang sangat tipis (Mei, 2015). Morfologi *Graphene* dapat dilihat pada **Gambar 2.5**. Pada gambar tersebut tampak morfologi *Graphene* yang tipis dan berkerut-kerut. Ini menunjukkan bahwa grafit oksida tadinya memiliki banyak layer, yang kemudian mengelupas satu persatu. Daerah yang lebih tebal merupakan morfologi dari *few layer Graphene* (FLG).



Gambar 2.5 (a) *Graphene* beberapa layer, (b) *Graphene* satu layer (Brownson, 2014)

Sebuah atom karbon memiliki konfigurasi elektron $[\text{He}]2s^22p^2$ sehingga memiliki empat elektron valensi. Dalam *Graphene*, ikatan kimia antar karbon disebabkan oleh superposisi dari orbital $2s$ dengan $2p_x$ dan $2p_y$.



Gambar 2.6 Struktur ikatan σ dan π pada *Graphene* (Choi, 2012)

Gambar 2.6 menunjukkan struktur ikatan pada *graphene*. Orbital planar membentuk ikatan σ yang stabil dengan

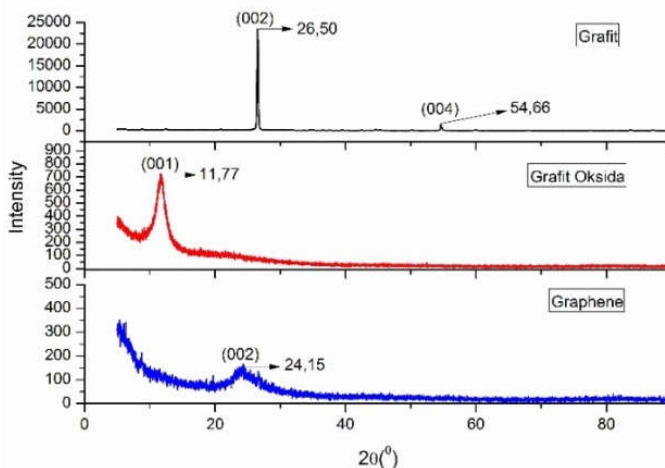
LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



atom terdekat dalam kisi heksagonal dan mempengaruhi energi ikatan dan sifat elastis dari lembaran *Graphene*. Orbital $2p_z$ menghasilkan ikatan π dan dengan atom di sebelahnya mempengaruhi sifat elektronik dari *Graphene*.

Struktur dari *Graphene* juga dapat dilihat dari hasil pengujian X-Ray Diffractometry. Dengan X-Ray Diffractometry dapat diketahui perbedaan puncak dari grafit, grafit oksida hingga mencapai *Graphene*. Perbedaan puncak menunjukkan terjadinya perubahan struktur kristal.



Gambar 2.7 Pola XRD Grafit, Grafit Oksida, dan *Graphene* (Puspitasari, et al., 2013)

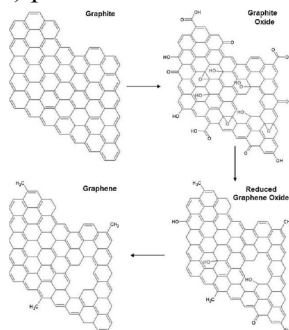
Grafit murni memiliki spektra pada $2\theta = 26.7^\circ$ dari puncak difraksi (002) dengan jarak antar layer 3.4 \AA seperti pada **Gambar 2.7**. Setelah proses oksidasi, perubahan besar terjadi dengan munculnya puncak difraksi (001) yang lebar pada rentang spektra $9,8^\circ$ - 11.5° yang merupakan grafit oksida. Jarak antar layer GO pada 11.5° setara dengan 7.72 \AA , yang lebih besar daripada grafit. Jarak antar layer yang membesar berhubungan dengan pembentukan gugus oksigen, *hydroxyl*, dan *carboxyl* (Wu, 2013).



Untuk *Graphene*, pola XRDnya menunjukkan puncak difraksi (002) yang lebar dengan spektra 23.8° dan jarak antar layer mendekati grafit. Perubahan puncak difraksi pada spektra ini menandakan GO telah tereduksi dengan baik, sehingga jarak antar layer mengecil (Ilhami, et al., 2014).

2.4.2 Sintesis *Graphene*

Graphene diproduksi dari grafit oksida yang dapat diperoleh dari berbagai metode. Metode Hummer merupakan salah satu metode yang mudah dilakukan, cepat, murah dan dapat diproduksi dengan skala besar. Metode ini menggunakan grafit yang direaksikan pada asam sulfat dan kalium permanganate untuk memperoleh grafit oksida. Kemudian dilakukan stirring dan sonication dari grafit oksida tersebut untuk memperoleh single layer dari grafit oksida seperti model struktur yang ditunjukkan oleh (Mohan, et al., 2015) pada **Gambar 2.8**.



Gambar 2.8 Grafit dioksidasi menjadi grafit oksida, kemudian grafit oksida direduksi menjadi *Graphene* (Mohan, et al., 2015)

Hal ini diperoleh dari gugus fungsi GO yang bersifat hidrofilik sehingga dapat terdispersi dengan baik pada air. Sebagian besar *Graphene* yang digunakan pada aplikasi elektrokimia yang diproduksi dari grafit oksida (dapat juga



disebut *reduced graphite oxide* atau *chemically modified Graphene*) (Brownson, 2014).

1. *Graphene Oxide (GO)* dan *reduced Graphene Oxide (rGO)*

Graphene Oxide (GO) adalah nama yang diberikan untuk *Graphene* yang telah dioksidasi. Oksidasi dari grafit telah menjadi subjek penelitian sejak tahun 90an. Yang pertama kali memberitakannya adalah Brodie (1860) dimana grafit dicampurkan dengan potasium klorat (KClO_3) dan asam nitrat (HNO_3). Improvisasi kemudian dilakukan oleh Staudenmaier (1898) pendekatan dilakukan dengan penambahan klorat secara perlahan hingga beberapa minggu pada larutan yang mengandung konsentrat asam sulfat, konsentrat asam nitrat (63%) dan grafit. Kekurangannya adalah dibutuhkan rasio massa potasium klorat dengan grafit 10:1, metode ini dianggap berbahaya oleh para peneliti dikarenakan adanya kemungkinan ledakan dan memakan waktu yang lama. Hummer (1958) melaporkan metode alternatif 'lebih aman' yang diketahui sebagai metode Hummer setelah 56 tahun kemudian, Hummer melibatkan campuran bebas air dari konsentrat asam sulfur, sodium nitrat, dan potasium permanganat. Membutuhkan temperatur hanya berkisar 45°C dan seluruh reaksi hanya membutuhkan waktu 2 jam untuk selesai. Metode Hummer telah menjadi dasar produksi *Graphene* oksida.

GO dan rGO telah lama dipelajari sebagai material alternatif dari *Graphene* karena produksi yang mudah dan dapat memproduksi dengan skala yang besar (Schaffel, 2013)

Teknik ini melibatkan oksidasi dari serbuk grafit dalam kehadiran asam kuat dan oksidan. Grafit oksida yang dihasilkan memiliki rasio atomik C:O 2 hingga 2.9 dan lapisan yang menyerupai grafit namun memiliki jarak lapisan irregular lebih besar dari 0.6 hingga 1.1 nm tergantung pada prosedur preparasi. Dibandingkan dengan grafit yang hidrofobik, grafit oksida sangat hidrofilik, dan dapat dengan mudah dipisahkan dengan sonikasi



dalam air, memiliki stabilitas dispersi dan terdiri dari beberapa lapisan tunggal, bernama GO.

Analisis AFM menunjukkan ketinggian lapisan mendekati 1 nm. Berdasarkan teori, ketebalan *Graphene* dapat mencapai 0,78 nm. Penambahan nilai ketebalan dikarenakan adanya grup fungsional oksigen yang berada pada kedua sisi dari lapisan GO. Reduksi dari GO dapat dipenuhi dengan menggunakan agen pereduksi kimia kuat seperti *Hydrazine* (Stankovich, et al., 2007).

GO berbeda dengan *Graphene*, GO memiliki grup sampingan hidroksil, epoksi dan karboksil menempel pada susunan utama grafitik. Sebagai tambahan, GO seringkali memiliki cacat kisi saat dalam proses pembuatan. Secara tipikal lapisan GO memiliki diameter puluhan nanometer, memiliki kerutan linier dan kekasaran permukaan yang besar dibandingkan dengan *Graphene* murni.

2. Sintesis Grafit Oksida

Grafit dicampur dengan H_2SO_4 pada temperatur 0 °C. Kemudian penambahan KMnO_4 dan NaNO_3 secara bertahap dalam keadaan diaduk dan temperatur campuran dijaga di bawah 10 °C. Reaksi dari campuran terus berlangsung selama dua jam. Selanjutnya campuran diaduk pada temperatur 35 °C selama 1 jam, dan diencerkan dengan aquades. Penambahan air harus secara bertahap agar temperatur dapat dijaga di bawah 100 °C karena penambahan air ke dalam asam sulfat akan melepaskan sejumlah panas. Setelah itu ditambahkan H_2O_2 30% untuk mengurangi sisa KMnO_4 . Campuran tersebut akan melepaskan sejumlah besar gelembung dan campurannya akan berubah warna menjadi kuning cerah. Lalu campuran dicuci dengan HCl 5% untuk menghilangkan ion-ion logam, dan diikuti pencucian dengan air untuk menghilangkan kandungan asam. Untuk memperoleh hasil yang berupa padatan maka campuran dikeringkan pada temperatur 60 °C selama 24 jam. (Wu, 2011)

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



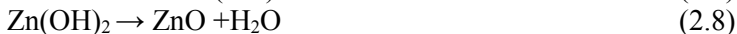
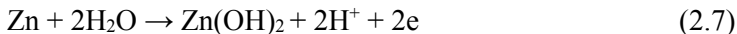
Reaksi yang terjadi selama proses oksidasi adalah:



Permanganat adalah oksidator (dihydroxylations) berupa Mn_2O_7 . Reaksi KMnO_4 dengan H_2SO_4 akan membentuk minyak berwarna merah tua. Aktivasi ion MnO_4^- yang sangat reaktif hanya terjadi pada kondisi asam, sesuai dengan reaksi. Perubahan ion MnO_4^- menjadi Mn_2O_7 akan membantu oksidasi grafit.

3. Reduksi *Graphene* Oksida

Grafit oksida memiliki struktur berlapis yang sama seperti grafit. Bedanya pada bidang dari atom karbon pada grafit oksida memiliki kelompok gugus oksigen yang tidak hanya memperlebar jarak antar lapisan tetapi juga membuat lapisan atom hidrofilik. Dengan menghilangkan gugus fungsi pada grafit oksida maka akan memperbaiki strukturnya. Agen pereduksi yang digunakan menggunakan serbuk *Zinc* (Zn) dalam kondisi asam. Reduksi dengan bahan kimia biasanya dapat berlangsung pada temperatur ruangan atau dengan pemanasan temperatur menengah. Reaksi yang terjadi disebutkan oleh Geng (2012) sebagai berikut:



2.5 Logam Paladium

Paladium adalah unsur kimia dengan simbol Pd dan nomor atom 46. Pd termasuk grup 10 dalam tabel periodik, namun konfigurasi elektron valensinya tidak seperti grup 10 lainnya. Logam ini terbilang langka dan memiliki warna putih perak mengkilau. Paladium, platinum, rodium, rutenium, iridium dan osmium merupakan unsur yang termasuk kedalam kelompok



logam platinum yang memiliki sifat kimia yang mirip tetapi paladium memiliki titik leleh yang paling rendah dan densitasnya paling kecil. Pd memiliki sifat lunak dan ulet ketika di-*anneal* dan kekerasan serta kekuatannya meningkat ketika di-*cold-work*. Pd juga larut perlahan dalam asam nitrat pekat, asam sulfat pekat dan panas, serta dalam bentuk serbuk larut dalam asam klorida. Berikut sifat fisika dari paladium dijelaskan pada **Tabel 2.9**.

Tabel 2.3 Sifat Fisika Paladium

Struktur kristal	FCC
Titik leleh	1828.05 K (1554.9 °C)
Titik didih	3236 K (2963 °C)
Densitas pada saat padat dan cair	12.023 g/cm ³ dan 10.38 g/cm ³
Panas peleburan	16.74 kJ/mol
Panas penguapan	358 kJ/mol
Kapasitas panas molar	25.98 J/(mol·K)
Ekspansi termal	11.8 μm/(m·K) (pada 25 °C)
Konduktivitas termal	71.8 W/(m·K)
Resistivitas listrik	105.4 nΩ·m (at 20 °C)

Paladium banyak diaplikasikan sebagai katalis konversi. Paladium juga digunakan sebagai perhiasan, gigi, jam tangan, busi pesawat, alat bedah, dan lain-lain. Ketika digunakan sebagai katalis yang didukung karbon, paladium membentuk katalis yang sangat baik. Katalis tersebut dapat digunakan untuk mempercepat hidrogenasi, dehidrogenasi, dan *petroleum cracking*. Banyak dari reaksi pengikatan karbon dalam kimia organik dilakukan dengan katalis senyawa paladium. Ketika didispersikan ke dalam material yang konduktif, paladium menjadi elektrokatalis alkohol yang sangat baik dalam media basa. Aplikasi paladium yang sangat baik lainnya adalah pada kapasitor keramik multilayer dimana



paladium sebagai elektrodanya. Paladium yang dipadukan dengan nikel juga sering digunakan untuk melapisi komponen dan konektor elektronik dan bahan solder.

2.6 Logam Nikel

Nikel adalah unsur kimia dengan simbol Ni dan nomor atom 28. Nikel termasuk logam transisi yang keras dan ulet dengan warna putih keperakan. Kebanyakan bijihnya ditemukan dalam bentuk meteorit besi nikel. Nikel termasuk kedalam unsur ferromagnetik seperti besi dan kobalt. Berikut sifat dari nikel disebutkan pada **Tabel 2.10**.

Tabel 2.4 Sifat Fisika Nikel

Struktur kristal	FCC
Titik leleh	1728 K (1455 °C)
Titik didih	3003 K (2730 °C)
Densitas pada saat padat dan cair	8.908 g/cm ³ dan 7.81 g/cm ³
Panas peleburan	17.48 kJ/mol
Panas penguapan	379 kJ/mol
Kapasitas panas molar	26.07 J/(mol·K)
Ekspansi termal	13.4 μm/(m·K) (pada 25 °C)
Konduktivitas termal	90.9 W/(m·K)
Resistivitas listrik	69.3 nΩ·m (pada 20 °C)

Nikel biasa digunakan untuk baja tahan karat, paduan magnet, koin, baterai, senar gitar, mikropon, pelapis logam, dan lain-lain. Nikel foam digunakan untuk elektroda difusi gas dalam sel bahan bakar alkaline. Nikel juga biasa digunakan sebagai katalis dalam reaksi hidrogenasi. Nikel murni dalam bentuk powder mampu meningkatkan luas permukaan aktif dan menunjukkan aktivitas kimia yang signifikan, namun potongan



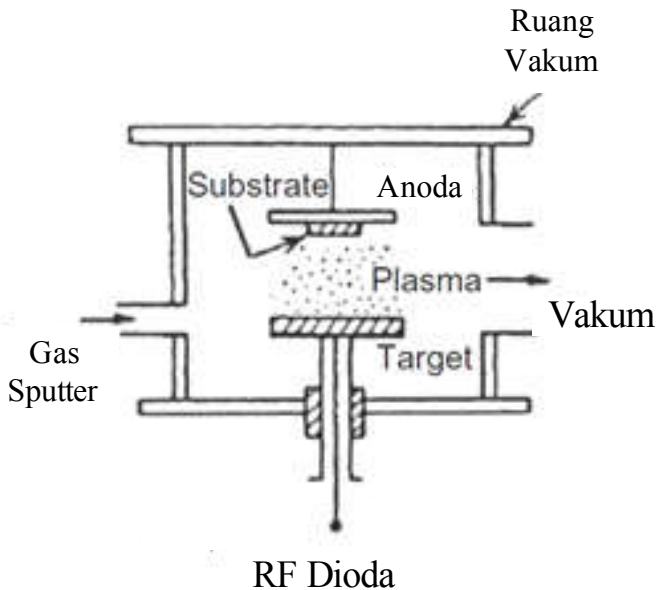
besarnya bereaksi lambat dengan udara dibawah kondisi standar karena nikel mampu membentuk lapisan pasif dipermukaannya.

2.7 Proses Sputtering

Sputtering adalah salah satu rekayasa bahan dengan cara menembakkan ion-ion berenergi tinggi ke permukaan target (material pelapis), sehingga atom-atom target terlepas dari permukaannya, kemudian difokuskan ke permukaan substrat (material yang dilapisi). Proses ini berlangsung beberapa menit dan membentuk lapisan tipis dipermukaan substrat. Untuk mengurangi biaya MEA pada DMFC, maka diperlukan katalis dengan loading yang rendah tanpa mengurangi efektivitas kerja dari katalis tersebut. *Sputtering coating* pada katalis diharapkan dapat menurunkan loading katalis hingga ke tingkat yang sangat rendah.

Jenis sputter yang digunakan ialah *Radio-frequency sputter* yang memiliki prinsip mirip dengan DC *sputter*. Pada RF Sputter terdapat katoda (target) dan anoda yang berada pada ruang vakum. Dioda merupakan bagian dari jaringan impedansi yang dapat mentransfer daya dari sumber RF untuk plasma. Catu daya merupakan sumber tegangan RF, biasanya 13,56 MHz seperti pada **Gambar 2.9**.

Logam yang digunakan ialah dengan pelapisan material Palladium pada material elektrokatalis Palladium pada *Carbon Cloth/Graphene*. Keunggulan teknik ini ialah bahan uji yang akan dilapisi tidak harus sampai meleleh sehingga sangat bagus digunakan pada material dengan titik didih yang tinggi. Teknik ini memiliki produktivitas tinggi dan ramah lingkungan serta dapat mengurangi katalis loading dan mendapatkan partikel dengan ukuran yang diinginkan.



Gambar 2.9 *Radio-frequency Sputter*
(Listyana, et al. 2016)

2.8 Penelitian Sebelumnya

Beberapa tahun terakhir telah banyak dilakukan penelitian dan pengembangan mengenai studi pada material elektrokatalis pada sel bahan bakar metanol. Berikut merupakan mengenai penelitian terkait dijelaskan pada **Tabel 2.5**.

Ratnasari (2016) menyatakan bahwa katalis Pd/*Graphene*, Au/*Graphene*, dan PdAu/*Graphene* dapat disintesis dengan metode *hidrothermal* dan *sputtering*. *Graphene* disintesis dengan modifikasi metode Hummer lalu diimpregnasikan pada *carbon cloth*. *Carbon cloth* tersebut kemudian di-*sputtering* dengan logam Pd, Au dan paduan PdAu selama 10, 15, dan 20 menit. Disimpulkan pengaruh *sputter time* pada *sputter* Au, Pd dan PdAu ditunjukkan oleh hasil perhitungan nilai ECSA dan



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

If/Ib. Elektrokatalis *sputter* Au memiliki nilai ECSA optimum pada *sputter time* 15 menit yaitu 79,4 cm²/mg dan dengan nilai If/Ib 3,67. Sampel elektrokatalis yang telah *disputter* Pd, juga memiliki nilai ECSA optimum pada variasi *sputter time* 15 menit dengan nilai ECSA 147 cm²/mg dan nilai If/Ib tertinggi 11,06 pada variasi *sputter time* 10 menit. Elektrokatalis yang *disputter* PdAu memiliki nilai ECSA tertinggi pada variasi *sputter time* 20 menit 45,4 cm²/mg dan If/Ib 5,6. Sehingga *sputter time* mempengaruhi sifat elektrokimia elektrokatalis dalam mengoksidasi metanol.

Listyana (2016) menyatakan bahwa katalis Pd/*Graphene* berhasil disusun dengan metode hidrotermal serta sputtering pada material katalis. *Graphene* diperoleh dari reduksi grafit oksida yang didapatkan dari metode Hummer yang dimodifikasi dengan temperatur hidrotermal 160, 180, dan 200°C selama 12 jam. *Graphene* kemudian diaplikasikan pada carbon cloth menggunakan ultrasonikasi kemudian dilakukan sputtering pada lapisan *carbon cloth* tersebut dengan material Pd selama 10 menit. Hasil terbaik diperoleh pada *graphene* dengan temperatur hidrotermal 160°C dengan nilai ECSA sebesar 377,33 cm²/mg. Nilai If/Ib yang paling tinggi adalah 5,57 dan densitas arus sebesar 0,012 A/gr.

Jing-Jing (2014) menyimpulkan bahwa katalis hibrida Pd-Au/*graphene* dapat disintesis dengan metode *one pot solvothermal*. Hasil uji elektrokimia menunjukkan bahwa katalis menunjukkan aktivitas massa sebesar 32,8 m²/g dan densitas arus pada -0,6V yaitu 2,94 mA/cm.

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



Tabel 2.5 Perbandingan Penelitian Mengenai Pengaruh *Graphene* pada Sel Bahan Bakar Methanol Dengan Berbagai Perlakuan Sintesis

Penulis	(Ratnasari, et al. 2016)	(Listyana, et al., 2016)
Material Graphene	Graphene dari modifikasi metode Hummer	Graphene dari modifikasi metode Hummer
Katalis	Pd, Au, PdAu	Pd
Metode	Proses hidrothermal pada temperatur 160, 180, dan 200°C selama 12 jam. Graphene lalu di impregnasi pada carbon cloth dan di sputtering dengan Pd, Au, atau PdAu dengan waktu sputtering 10, 15 dan 20 menit.	Proses hidrothermal pada temperatur 160, 180, dan 200°C selama 12 jam. Graphene lalu di sputtering dengan Pd selama 10 menit.
Hasil	ECSA dan If/Ib untuk Pd dengan waktu sputter 15 menit adalah 147cm ² /mg dan 11,06, untuk Au dengan waktu sputter 15 menit adalah 79,4 cm ² /mg dan 3,67, serta untuk PdAu dengan waktu sputter 20 menit adalah 45,4 cm ² /mg dan 5,6.	Nilai ECSA, If/Ib, dan densitas arus pada temperatur 160°C berturut-turut adalah 377,33 cm ² /mg, 5,57, dan 0,012 A/g.



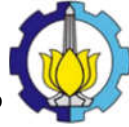
LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Penulis	(Jingjing, et al. 2014)	(Hsieh, et al., 2008)
Material Graphene	Graphene dari modifikasi metode Hummer	Carbon Nano Tubes dari proses katalitik CVD
Katalis	PdAu	Pt-M/CNTs (M=Fe, Ni, Co)
Metode	Proses solvothermal satu wadah. Graphene di string dengan HAuCl ₄ dan PdCl ₂ kemudian dipanaskan pada temperatur 130°C selama 5 jam.	Multiwallet CNT diperoleh dari teknik katalitik CVD kemudian dicuci dengan air temperatur 150°C. Pt didepositkan pada CNTs dan dilapisi logam M (Fe, Ni, Co) membentuk paduan biner.
Hasil	ECSA dan If/Ib yang diperoleh sebesar 32,8 m ² /g dan 2,94 mA/cm	Nilai ECSA dan If/Ib untuk Pt-Co/CNTs adalah 5075 mA/g dan 1,47 sedangkan untuk Pt-Ni/CNTs adalah 4050mA/g dan 1,42.

Hsieh (2008) meneliti mengenai logam paduan katalis berbasis Pt dengan *Carbon Nanotube* (CNTs) pada tiga logam lain sebagai support material yakni Fe, Co dan Ni. *Multiwalled* CNTs diperoleh dari teknik CVD menggunakan etilen dan partikel Ni sebagai pemicu dan katalis karbon kemudian didispersi menggunakan nitric acid 3N pada temperatur 90°C selama 2 jam. Kemudian CNT yang sudah teroksidasi tadi dicuci dengan air hingga pH melebihi 5 kemudian dipanaskan pada temperatur 150°C dengan Ar atmosfer selama 1 jam. Untuk logam paduan Pt terdiri dari dua tahap refluks. Refluks pertama yaitu

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



untuk mendepositkan Pt kemudian dilapisi Fe,Co, Ni untuk membentuk paduan biner. Uji *Cyclic Voltametry* dilakukan pada larutan asam sulfat dan methanol pada sweep rate 10mV/s. Nilai I_f/I_b pada *cycle* pertama yakni $Pt-Co(1,47) > Pt\ Ni\ (1,42) > Pt-Fe\ (1,08) > Pt\ (1,01)$, hal ini mengindikasikan bahwa katalis Pt-Co memiliki nilai toleransi terhadap kontaminasi CO yang lebih tinggi dibanding Pt murni.

BAB 3

METODOLOGI

3.1 Bahan dan Alat

3.1.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Serbuk grafit
2. Logam target Pd
3. Logam target Ni
4. Aquades (H_2O)
5. Larutan asam sulfat 98% (H_2SO_4) (SAP Chemical)
6. Serbuk Natrium Nitrat (NaNO_3) (SAP Chemical)
7. Serbuk Kalium Permanganat (KMnO_4) (SAP Chemical)
8. Larutan Hidrogen Peroksida (H_2O_2) (SAP Chemical)
9. Larutan asam klorida 35% (HCl) (SAP Chemical)
10. Serbuk Barium Klorida (BaCl_2) (SAP Chemical)
11. Serbuk Zn (Merck)
12. Kalium Hidroksida (KOH) (SAP Chemical)
13. Batang karbon
14. Gelas Kaca
15. *Shrinkage* kabel
16. Lem *dexton* besi

3.1.2 Alat Penelitian

Adapun peralatan yang digunakan ialah sebagai berikut:

1. Neraca analitik Mettler Toredon untuk menimbang massa serbuk grafit, NaNO_3 , KMnO_4 , BaCl_2 dan Zn
2. *Hot Plate with magnetic stirrer* dari Thermo Scientific untuk proses pencampuran dalam proses sintesis grafit oksida dan *Graphene*.
3. Furnace dari Thermolyne untuk proses *drying* dan pemanasan pada sintesis grafit oksida dan hidrotermal pada sintesis *Graphene*.
4. *Ultrasonic cleaner* dari Krisbow untuk memecah grafit oksida menjadi *Graphene oxide*.



5. *Autoclave* buatan sendiri untuk proses hidrotermal dalam sintesis *Graphene*.
6. *Radio-frequency Sputter*
Digunakan untuk melapisi *Graphene* dengan Pd- yang telah diultrasonifikasi pada *carbon cloth*.
7. *Centrifuge* beserta tabungnya untuk memisahkan partikel terdispersi.
8. *Ice bath* digunakan untuk mengondisikan larutan berada pada temperatur dibawah 20°C.
9. Pengaduk (spatula) untuk mengaduk larutan dan mengambil endapan dari dalam tabung *centrifuge*.
10. Pipet
Pipet yang digunakan adalah pipet standar untuk mengambil larutan.
11. *Glass beaker*
Glassbeaker dari Herma yang digunakan pada sintesis grafit oksida dan *Graphene*.
12. Gelas Ukur
Gelas ukur dari Iwaki yang digunakan untuk mengukur takaran larutan yang dibutuhkan.
13. Instrumen karakterisasi material yang digunakan adalah:
 - a. *X-ray Diffractometer* (XRD) dari PANalytical untuk mengkarakterisasi senyawa kimia dan struktur kimia dan struktur Kristal dari material grafit, grafit oksida, *Graphene*, dan Pd-Ni/*Graphene*.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Gambar 3.1 *X-Ray Diffractometer*

- b. *Scanning Electron Microscope (SEM)* dari Fei INSPECT S50 untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel dari Pd/*Graphene*.

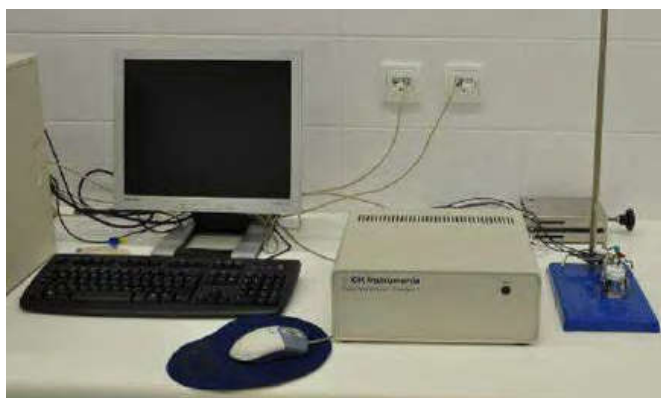
LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Gambar 3.2 *Scanning Electron Microscope* (SEM)

- c. *Cyclic Voltammeter* (CV) untuk mengetahui luas permukaan elektrokimia aktif dari Pd-Ni/*Graphene*.

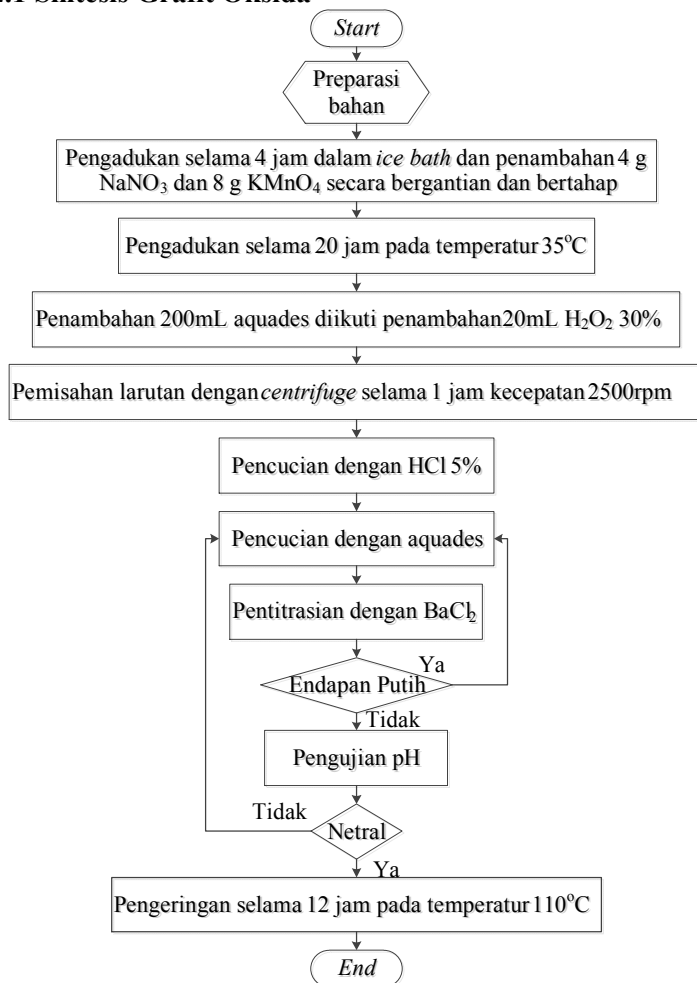


Gambar 3.3 Instrumen *Cyclic Voltammeter*



3.2 Diagram Alir Penelitian

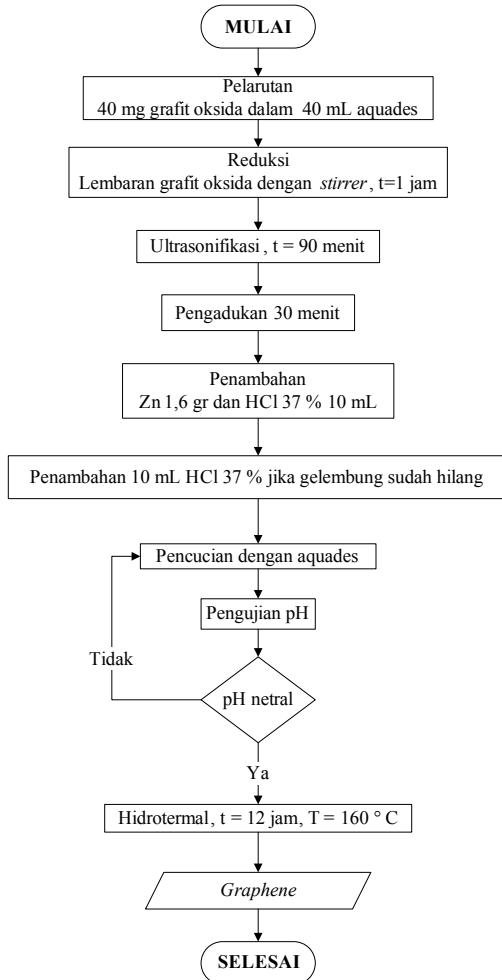
3.2.1 Sintesis Grafit Oksida



Gambar 3.4 Diagram Alir Sintesis Grafit Oksida



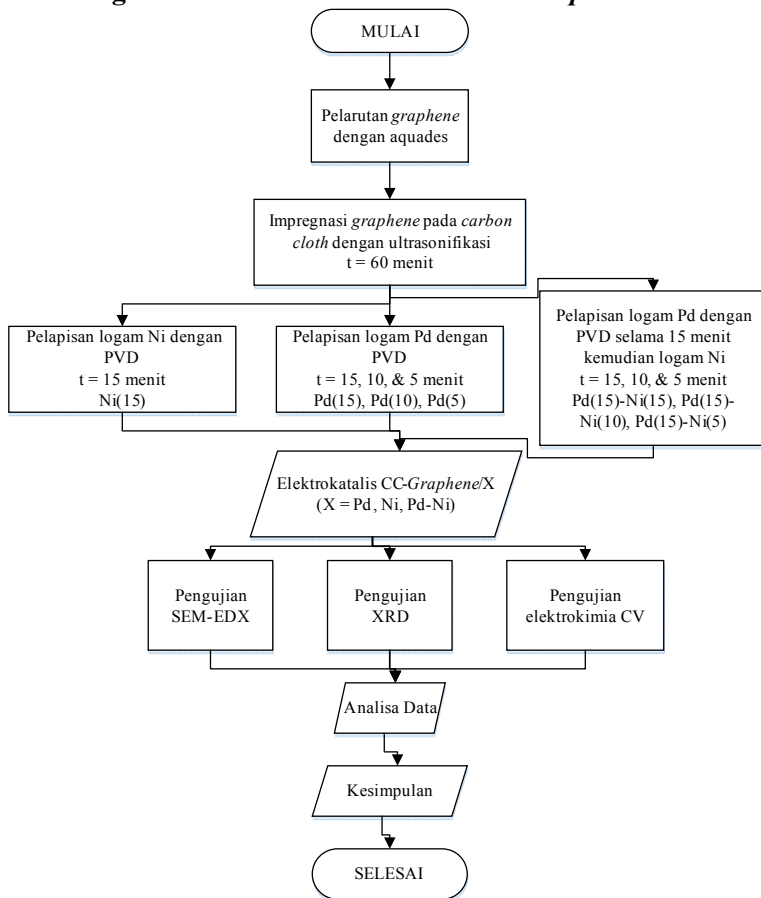
3.2.2 Diagram Alir Sintesis *Graphene*



Gambar 3.5 Diagram Alir Sintesis *Graphene*



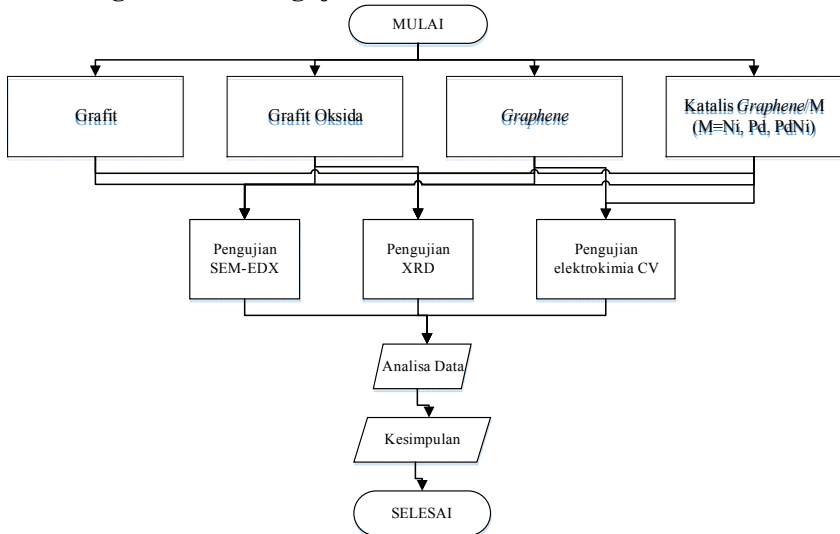
3.2.3 Diagram Alir Sintesis Katalis Pd-Ni/*Graphene*



Gambar 3.6 Diagram Alir Sintesis Katalis Pd-Ni/*Graphene*



3.2.4 Diagram Alir Pengujian



Gambar 3.7 Diagram Alir Pengujian

3.3 Metoda Penelitian

Pada penelitian ini, dilakukan tiga tahap untuk membuat katalis Pd-Ni/*Graphene*. Tahapan sintesis tersebut ialah sintesis grafit oksida, sintesis *Graphene*, dan sintesis katalis Pd-Ni/*Graphene*.

3.3.1 Sintesis Grafit Oksida

Sintesis grafit oksida dimulai dengan melarutkan 2 gram serbuk grafit dengan 80 mL larutan H_2SO_4 di dalam *ice bath* selama dua jam, kemudian menambahkan 4 gram NaNO_3 dan 8 gram KMnO_4 secara bertahap dan bergantian selama selang waktu 2 jam dan tetap diaduk agar homogen. Pada saat penambahan larutan berubah warna dari hitam pekat menjadi



merah gelap dan sedikit kehijauan. Selain itu, permukaan *ice bath* berubah menjadi merah muda karena adanya uap KMnO_4 .

Kemudian pengadukan dilanjutkan pada temperatur 35°C selama 20 jam. Lalu menambahkan 200 mL aquades kemudian ditambahkan H_2O_2 20 mL. warna larutan akan berubah dari cokelat susu menjadi kuning.

Selanjutnya larutan kental berwarna kuning tersebut dipisahkan dari cairannya dengan menggunakan *centrifuge* dengan kecepatan 2000rpm selama satu jam. Hasilnya berupa endapan kuning dan larutan bening yang terpisah, larutan tersebut dibuang dan diambil endapannya saja. Kemudian endapan tersebut dicuci menggunakan HCl 35% 20mL untuk menghilangkan ion-ion logam yang tersisa. Proses pencucian selanjutnya menggunakan aquades secara berkala untuk menetralkan pH. Selanjutnya untuk menguji ion sulfat telah hilang dan pH netral, dilakukan titrasi dengan BaCl_2 1M dan kertas pH.

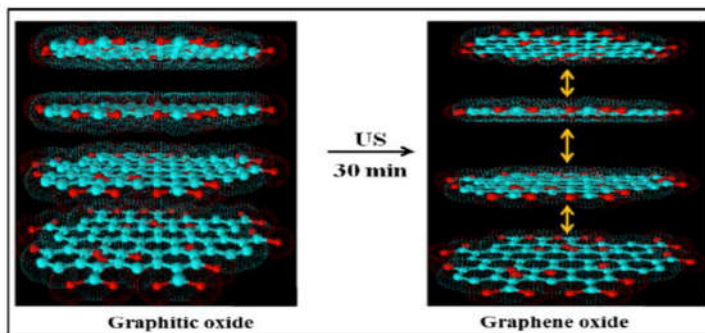
Proses selanjutnya yaitu proses *drying* dalam wadah crucible alumina dalam *muffle furnace* pada temperatur 110°C selama 12 jam. Dari proses *drying* didapatkan grafit oksida dalam bentuk lembaran.

3.3.2 Sintesis *Graphene*

Graphene didapatkan dengan cara mereduksi grafit oksida yang telah didapat dari proses sintesis sebelumnya menjadi *Graphene* oksida, kemudian dilanjutkan dengan mereduksi *Graphene* oksida menjadi *Graphene* atau reduced *Graphene* oxide /rGO. Pembuatan *Graphene* oksida dimulai dengan melarutkan 40mg grafit oksida ke dalam 40mL aquades, kemudian dilakukan stirring hingga larutan menjadi homogen. Kemudian dilakukan proses ultrasonikasi selama 90 menit. Proses ultrasonikasi dilakukan untuk memisahkan grafit oksida menjadi lembaran-lembaran *Graphene* oksida dimana jarak antara lembar



grafit oksida akan semakin lebar dengan adanya ultrasonikasi seperti pada **Gambar 3.8**.



Gambar 3.8 Mekanisme Ultrasonikasi (Listyana, et al., 2016)

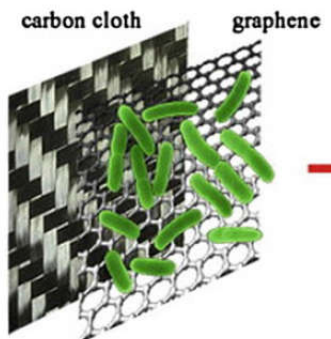
Setelah proses ultrasonikasi, terbentuk endapan hitam yang disebut *Graphene* oksida. Kemudian *Graphene* oksida ini direduksi menggunakan serbuk Zn untuk memperoleh *Graphene* murni. Tahapannya ialah dengan menambahkan 10mL HCl (35%) ke dalam larutan *Graphene* oksida, dalam kondisi non-stirring. Kemudian dilanjutkan dengan menambahkan serbuk Zn sebanyak 1,6 gram. Saat proses penambahan, terjadi reaksi pada larutan diikuti dengan peningkatan temperatur. Endapan pada larutan mengumpul ke permukaan.

Selanjutnya dilakukan pencucian menggunakan HCl 5% untuk menghilangkan sisa ion logam. Kemudian dilanjutkan pencucian menggunakan aquades beberapa kali untuk mendapatkan pH netral (mendekati 7), endapan dimasukkan dalam *autoclave* untuk dilakukan proses hidrotermal dalam *muffle furnace* dengan temperatur 160°C selama 12 jam. Hasil dari hidrotermal adalah berupa lembaran atau serbuk *Graphene* berwarna hitam pucat.



3.3.3 Sintesis Katalis Pd-Ni/*Graphene*

Sintesis katalis Pd-Ni/*Graphene* dimulai dengan melarutkan *Graphene* 40mg dengan aquades sebanyak 40mL kemudian mengimplementasikan larutan *Graphene* pada carbon cloth dengan metode ultrasonikasi sehingga terbentuk *Graphene* yang tersebar pada carbon cloth seperti pada **Gambar 3.9**.



Gambar 3.9 Impregansi *Graphene* pada *Carbon Cloth*
(Brownson, 2014)

Kemudian dilanjutkan dengan melapisi Pd dan Ni dengan metode *sputtering* dengan variasi waktu ditunjukkan oleh **Tabel 3.1** untuk melapisi carbon cloth. **Gambar 3.10** menunjukkan sampel *carbon cloth-graphene* sebelum dan setelah dilakukan proses *sputtering*.

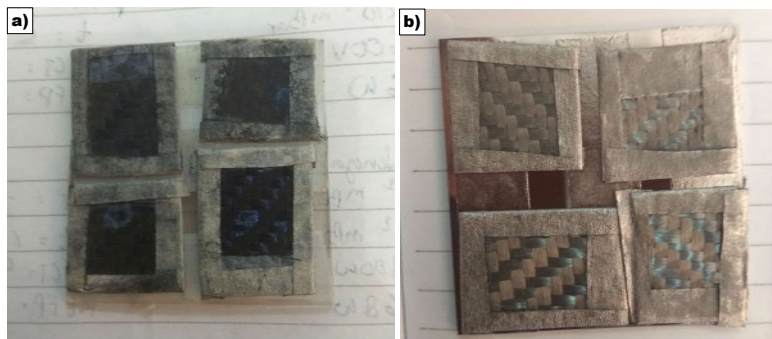
LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Tabel 3.1 Variasi Waktu Sputtering Pd, Ni dan Pd-Ni

Logam Target	Waktu (menit)		
Pd	5 Pd(5)	10 Pd(10)	15 Pd(15)
Ni	-	-	15 Ni(15)
Pd - Ni	15 – 5 Pd(15)-Ni(5)	15 – 10 Pd(15)-Ni(10)	15 – 15 Pd(15)-Ni(15)



Gambar 3.10 Carbon cloth-graphene a) sebelum dilakukan sputtering dan b) setelah dilakukan sputtering.

3.4 Pengujian

Pengujian dilakukan untuk mengetahui karakteristik dan kinerja dari katalis yang dihasilkan. Sehingga akan dilakukan tiga pengujian yaitu XRD, SEM dan CV Analysis.

3.4.1 X-Ray Diffraction

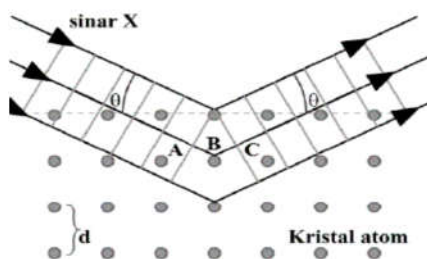
Difraksi sinar X atau *X-Ray Diffraction* merupakan suatu instrument untuk mengidentifikasi suatu fasa dan struktur Kristal dari suatu material dengan memanfaatkan radiasi gelombang



elektromagnetik sinar X. Cara kerja instrumen tersebut ialah sinar X dari sebuah generator ditembakkan ke permukaan sampel. Sinar yang mengenai permukaan sampel didifraksikan oleh sampel dan di deteksi oleh detektor. Kondisi refleksi sinar X dirumuskan dalam persamaan Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Pada penelitian ini, akan digunakan sinar X pada sudut $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ dan panjang gelombang $\text{CuK}\alpha$ sebesar $1,5406 \text{ \AA}$. Pola difraksinya ditunjukkan pada **Gambar 3.11** sebagai berikut.



Gambar 3.11 Pola Difraksi Sinar X (Listyana, et al. 2016)

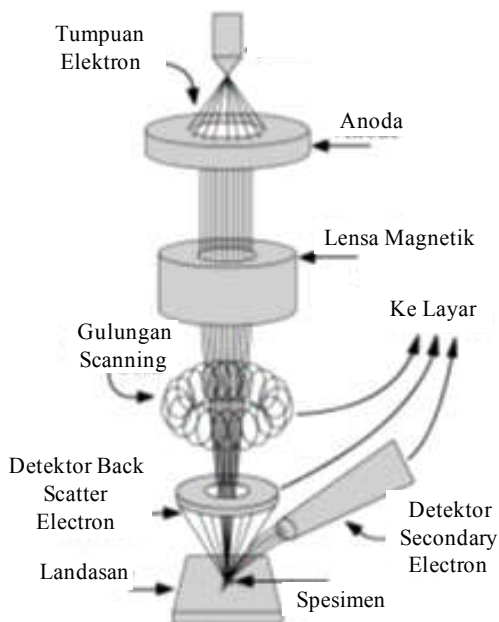
Data XRD berupa kurva intensitas (*counts/intensity*) dan besar sudut (2θ) hamburan sinar. Untuk pengujian XRD, tidak diperlukan preparasi khusus pada sampel baik grafit, grafit oksida, *Graphene* maupun Pd-Ni/*Graphene* namun diambil bagian yang datar agar didapatkan hasil terbaik.

3.4.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu mikroskop elektron yang menunjukkan morfologi suatu material dengan memindainya dengan pancaran elektron. Elektron berinteraksi dengan atom pada permukaan sampel sehingga menghasilkan berbagai sinyal yang menghasilkan



topografi permukaan dari sampel. Sampel yang digunakan harus bersifat konduktor. Perbesaran gambar SEM dapat mencapai 100.000 kali karena resolusi mencapai 1,5 nm pada 30kV. Cara kerja SEM ialah dengan menembakkan elektron ke spesimen. **Gambar 3.12** menunjukkan mekanisme kerja SEM. Elektron yang dipancarkan diperkuat oleh kumparan atau *scanning cells* dan difokuskan pada fineprobe. Pancaran tersebut akan terhambur dan ditangkap oleh *Backscatter Electron* (BSE) dan *secondary electron detector*. Kemudian diteruskan pada layar. Dengan adanya BSE maka hasil akan terlihat gelap yang berarti material dengan nomor atom lebih besar dan terang yang berarti material dengan nomor atom lebih kecil.



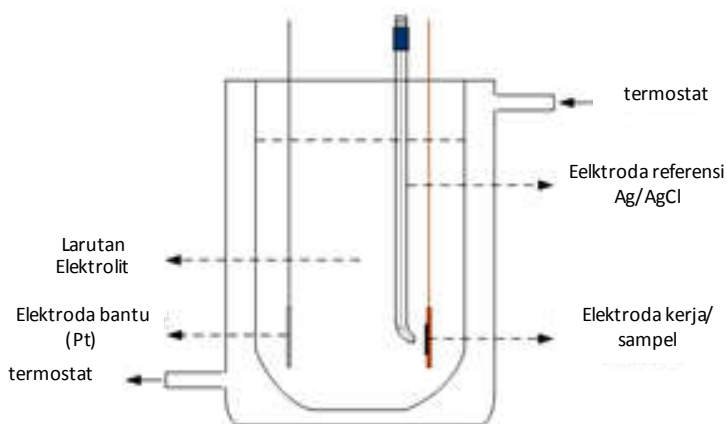
Gambar 3.12 Mekanisme Kerja SEM (Listyana, et al., 2016)



3.4.3 Cyclic Voltammetry

Cyclic Voltammetry (CV) merupakan pengujian yang sering dilakukan untuk mengetahui informasi tentang reaksi elektrokimia. Peralatan ini menunjukkan identifikasi cepat mengenai potensial redoks pada permukaan elektroaktif yang menunjukkan termodinamika pada proses redoks. *Cyclic Voltammetry* terdiri dari scanning potensial (garis melintang) dari elektroda kerja menggunakan tiga gelombang potensial. Potensial bekerja dari kiri kurva ke kanan dan *rate* yang dicapai *voltammetric scan rate* (atau garis miring). Jika potensial berhenti, maka diketahui sebagai *sweep experiment*. Jika *scan* kembali pada kiri kurva maka disebut sebagai siklus potensial penuh.

CV menggunakan konfigurasi tiga elektroda, terdiri dari elektroda kerja, elektroda balik dan elektroda referensi seperti pada **Gambar 3.13**.



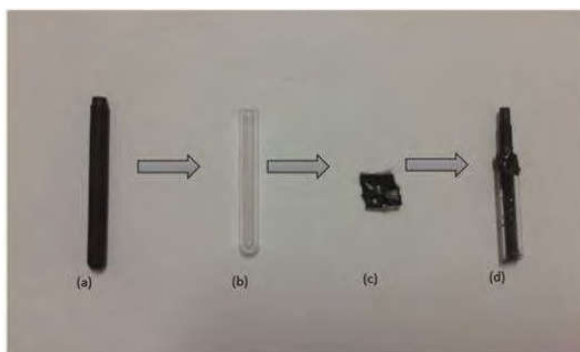
Gambar 3. 13 Set up tiga elektroda (Listyana, et al., 2016)



Saat bekerja potensial elektroda kerja diukur berdasarkan elektroda referensi, potensial *scan rate* diaplikasikan. Ketika *scanning* potensial berjalan, arus yang bergerak diantara elektroda kerja dan elektroda balik direkam dan diplot pada sumbu Y sedangkan potensial yang terukur diplot pada sumbu X. Saat arus masuk tepenuhi hingga mencapai potensial yang diuji, arus akan kembali keluar pada arah sebaliknya (*Reverse*), sehingga saat diplot kurva akan berbentuk siklus berulang.

3.4.1 Pembuatan Elektroda Kerja

Untuk melakukan pengujian *Cyclic Voltammetry* diperlukan elektroda kerja yang mengandung material elektrokatalis. Preparasi dimulai dengan menyiapkan batang karbon dari baterai ukuran AA dengan diameter 3mm selanjutnya dimasukkan dalam tabung kaca dengan diameter 3 mm dengan tinggi sebesar 3,5 cm. Kemudian menyisakan sedikit ruang untuk specimen elektrokatalis *carbon cloth-Graphene/Pd-Ni*, kemudian direkatkan dengan lem agar melekat sepenuhnya pada tabung kaca. Kemudian spesimen dipotong kecil-kecil dipadatkan pada ruang tabung kaca yang tersisa. **Gambar 3.14** dan **Gambar 3.15** merupakan proses pembuatan elektroda kerja.



Gambar 3.14 Preparasi elektroda kerja



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Gambar 3.15 Material elektrokatalis

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Material
Katalis Berbahan Pd/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

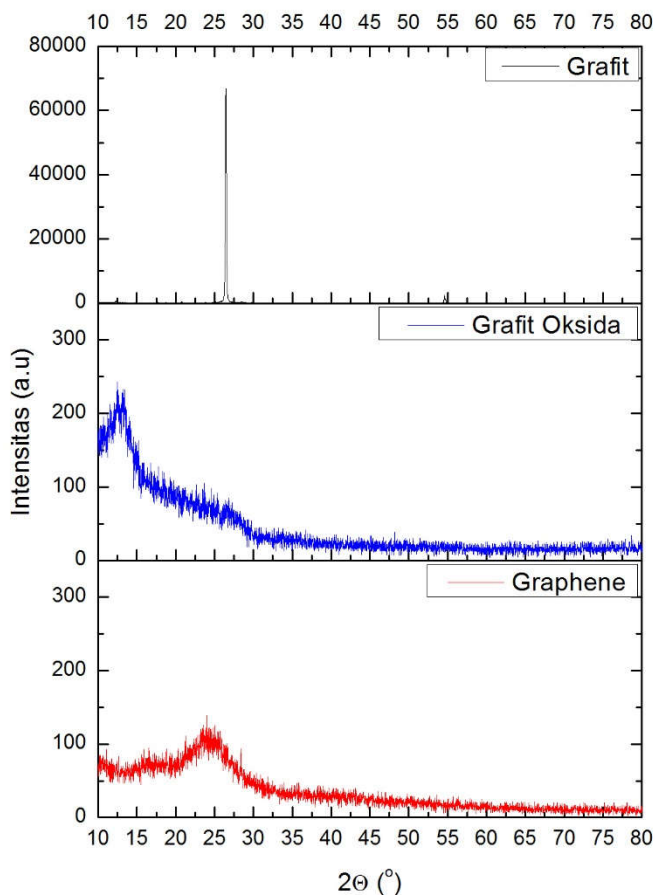
BAB 4

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengujian X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian X-Ray Diffraction dilakukan pada grafit, grafit oksida, *Graphene*, dan elektrokatalis Pd-Ni/*Graphene* untuk menganalisis struktur kristalnya. Instrumen yang digunakan yakni X-Ray Diffractometer Philips Analytical dengan panjang gelombang Cu-K α 1,54 Å dan sudut parameter $2\theta = 5^\circ$ - 90° .

Gambar 4.1 dan **Tabel 4.1** menunjukkan perbedaan antara grafit, grafit oksida dan *Graphene*. Grafit memiliki puncak (002) yang tajam pada posisi $26,44^\circ$. Hampir sesuai JCPDS 03-065-6212, terdapat puncak pada posisi $2\theta = 26,5^\circ$ dan puncak yang lemah pada $54,66^\circ$. Grafit memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi ditinjau dari intensitasnya yang tinggi (23408) serta *Full Width Half Maximum* (FWHM) dan d_{spacing} yang kecil yakni 0,0013 dan 3,37. Kemudian setelah dilakukan proses oksidasi, grafit menjadi grafit oksida (GO) dengan terbentuknya puncak pada posisi $12,48^\circ$ (Hsieh, 2013), selain itu puncak lain juga terlihat menghilang. Pergeseran puncak ini dapat diindikasikan sebagai transformasi grafit ke grafit oksida, mengingat grafit merupakan material alotropi yang memiliki beberapa struktur dalam satu fasa. GO memiliki d_{spacing} yang lebih lebar dibanding grafit sebesar 7,09Å. Hasil ini serupa dengan hasil sintesis grafit oksida yang dilakukan oleh Listyana (2016). Selanjutnya GO direduksi sehingga terbentuk *Graphene*.



Gambar 4.1 Hasil XRD grafit, grafit oksida dan *Graphene*.



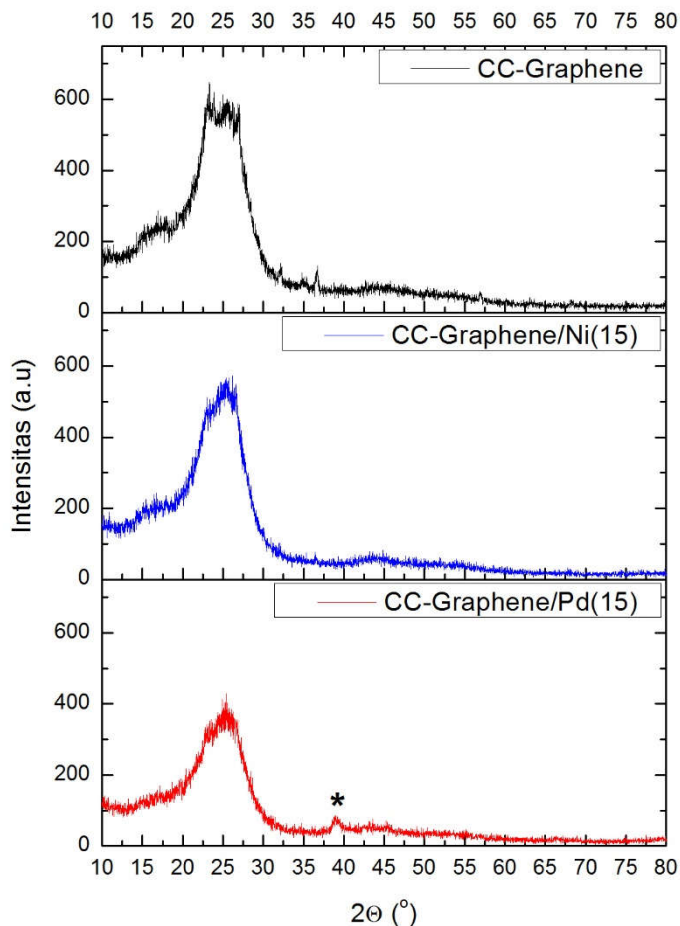
LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Tabel 4.1 Perbandingan Hasil XRD, Grafit, Grafit Oksida dan *Graphene*.

Material	2θ ($^{\circ}$)	FWHM (rad)	d_{spacing} (\AA)	Intensitas
Grafit	26,44	0,0013	3,37	23408
Grafit Oksida	12,48	0,045	7,09	243
<i>Graphene</i>	24,28	0,074	3,66	108

Dari hasil XRD menunjukkan bahwa *Graphene* terbentuk dengan puncak pada posisi $24,28^{\circ}$ serta memiliki FWHM yang cukup lebar dibanding GO dan grafit. Pola XRD grafit oksida dan *Graphene* yang diperoleh terlihat sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Listyana (2016). Kemudian, peak yang terbentuk pada *Graphene* lebih rendah. Selain intensitas yang lebih rendah, lebarnya FWHM *Graphene* yang terbentuk menunjukkan bahwa *Graphene* bersifat amorf.

Gambar 4.2 dan **Tabel 4.2** menunjukkan hasil XRD pada material katalis *Carbon Cloth-Graphene* (CC-*Graphene*), CC-*Graphene*/Ni(15) dan CC-*Graphene*/Pd(15). Dapat dilihat bahwa CC/*Graphene* memiliki peak mirip dengan grafit pada $26,9^{\circ}$ dan juga d_{spacing} sebesar $3,32\text{\AA}$ namun dengan FWHM yang lebih tinggi yaitu 0,064 dan intensitas yang lebih rendah dari grafit yang menunjukkan sifat amorf yang juga karena adanya impregnasi *graphene* seperti dijelaskan Ratnasari (2016).



Gambar 4.2 Hasil XRD CC-*Graphene*, CC-*Graphene*/Ni(15) dan CC-*Graphene*/Pd(15).



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Kemudian setelah di-*sputtering* dengan Ni selama 15 menit dan di-*sputtering* dengan Pd selama 15 menit, tidak terjadi perbedaan 2 *Theta* atau pun d_{spacing} yang signifikan pada peak karbon. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses *sputtering* tidak mengubah struktur kristal dan ikatan antar interface pun hanya sebatas ikatan adhesi saja (Helmersson, et al., 2006). Pada Ni(15) peak Ni tidak muncul hal ini disebabkan lapisan yang terbentuk merupakan *thin film* sehingga tidak terbaca di XRD. Kemudian muncul peak Pd pada 39° bidang (111) pada sampel Pd(15) yang sangat mendekati JCPDS No.65-6174 yaitu 40° menunjukkan Pd berhasil terdeposisi pada CC-*graphene*. Hasil tersebut juga sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ratnasari (2016). Peak-peak Ni maupun Pd yang rendah atau bahkan tidak muncul tersebut disebabkan oleh lapisan logam yang terbentuk pada serat *carbon cloth* berupa *thin film* (Helmersson, et al., 2006).

Analisis XRD pada sampel Pd(15)-Ni(5), Pd(15)-Ni(10), dan Pd(15)-Ni(15) ditunjukkan oleh **Gambar 4.3** dan **Tabel 4.2**. Terlihat dari tabel tersebut tidak adanya perubahan signifikan dari 2 *theta* dan d_{spacing} dari peak karbon sehingga hal tersebut menunjukkan bahwa proses *sputtering* yang dilakukan tidak menyebabkan terjadinya perubahan struktur kristal dari *graphene*.

Dari hasil uji sampel Pd(15)-Ni(5) juga diperoleh peak Pd pada 39,22° dengan intensitas 84. Dari hasil uji sampel Pd(15)-Ni(10) diperoleh peak Pd pada 39° dengan intensitas 143. Dari hasil uji sampel Pd(15)-Ni(15) diperoleh peak Pd pada 39,65° dengan intensitas 57.

Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa logam Pd berhasil terdeposisi pada cc-*graphene*. Sedangkan peak Ni tidak muncul karena proses *sputtering* dilakukan dengan menggunakan logam Nikel terlebih dahulu kemudian logam Pd sehingga terbentuk lapisan multi *thin layer* dengan posisi dari bawah ke atas cc-*graphene*, Ni, dan Pd dimana lapisan Pd menutupi Ni dan



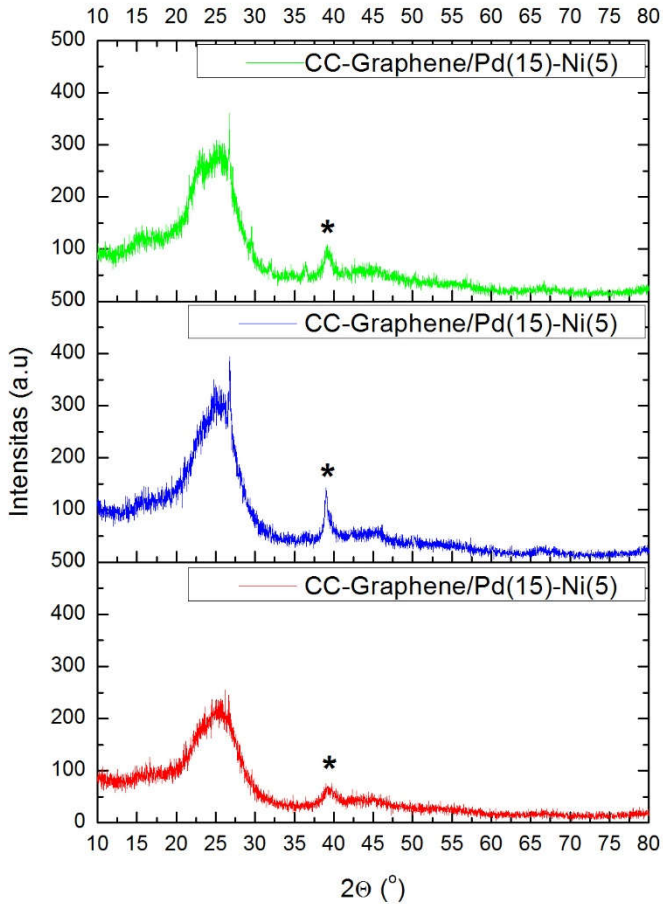
juga peak Ni memang pada sampel Ni(15) pun tidak muncul. Intensitas yang rendah disebabkan oleh proses deposisinya membentuk lapisan *thin film*. (Barmark, et al., 1995).

4.2 Pengujian Scanning Electron Microscope (SEM)

Pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari grafit, grafit oksida serta *Graphene*. Pengujian dilakukan menggunakan instrumen SEM Fei Inspect S50. Berikut merupakan hasil pengujian SEM morfologi dari grafit, grafit oksida dan *Graphene* berdasarkan hasil sintesis dengan metode Hummer yang dimodifikasi ditunjukkan pada **Gambar 4.4** berikut. **Gambar 4.4** (a) merupakan morfologi grafit. Hasil SEM pada grafit menunjukkan morfologi nya berupa serpihan (*flakes*) yang tersebar tidak merata. Grafit yang diamati berupa serbuk yang digunakan pada proses sintesis grafit oksida. Pada **Gambar 4.4** (b) merupakan grafit oksida yang telah dioksidasi dari serbuk grafit. Morfologi grafit oksida berbentuk lembaran bertumpuk dan tebal yang diperoleh dari hasil oksidasi dan *drying* sehingga lebih tipis dibandingkan grafit. Setelah didapatkan grafit oksida kemudian dilakukan reduksi menggunakan serbuk *Zinc*, kemudian dilakukan proses ultrasonikasi untuk memecah grafit oksida dan dilakukan proses hidrotermal sehingga terbentuk *Graphene*. Morfologi *graphene* terlihat lebih tipis dibandingkan dengan grafit maupun grafit oksida.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Gambar 4.3 Hasil XRD CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni(5), CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni(10) dan CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni(15).



Tabel 4.2 Perbandingan hasil XRD CC-*Graphene*, CC-*Graphene*/Ni15, CC-*Graphene*/Pd(15), dan CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni

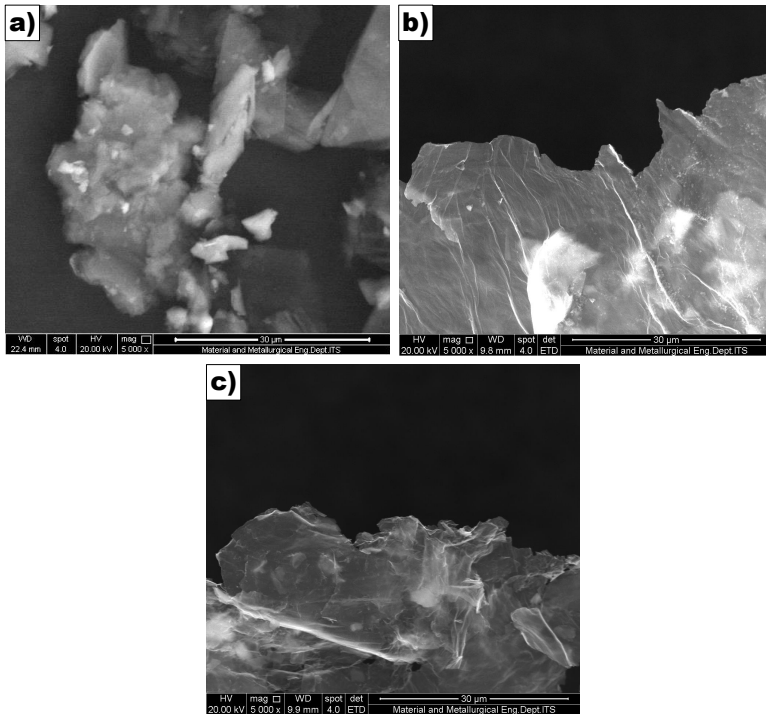
Sampel	2 θ (°)	d _{spacing} (Å)	Intensitas
CC- <i>Graphene</i>	26,9	3,32	576
CC- <i>Graphene</i> /Ni(15)	26,66	3,33	509
CC- <i>Graphene</i> /Pd(15)	26,59	3,35	356
	39	2,31	86
CC- <i>Graphene</i> /PdNi(5)	26,73	3,33	360
	39,22	2,23	85
CC- <i>Graphene</i> /PdNi(10)	26,78	3,33	355
	39	2,3	142
CC- <i>Graphene</i> /PdNi(15)	26,53	3,36	211
	39,35	2,29	70

Graphene tersebut didapatkan dari hasil sintesis grafit oksida yang mengalami pengelupasan baik secara kimiawi dengan reduktor *Zinc* maupun perlakuan hidrotermal dan proses ultrasonikasi sehingga lapisan tipis *Graphene* yang diperoleh dapat dikatakan sebagai *few layer Graphene* seperti yang disebutkan oleh Terrones (2010) bahwa grafit terdiri dari lembaran-lembaran *Graphene* yang bertumpuk.

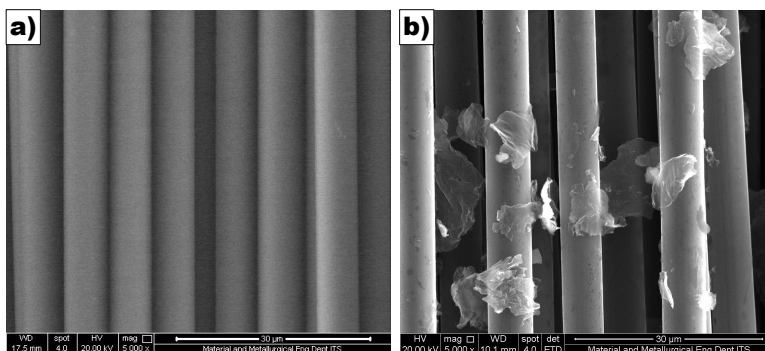
Morfologi *Carbon cloth* sebelum dan setelah diimpregnasi oleh *graphene* ditunjukkan pada **Gambar 4.5**. **Gambar 4.5** (a) menunjukkan morfologi permukaan *carbon cloth* berupa serat-serat yang dianyam sedangkan **Gambar 4.5** (b) menunjukkan *carbon cloth* yang telah diimpregnasi dengan *Graphene*.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Gambar 4.4 Morfologi permukaan (a) grafit, (b) grafit oksida, dan (c) *Graphene* dengan SEM perbesaran 5000x



Gambar 4.5 Morfologi (a) *Carbon cloth* b) impregnasi *Graphene* dengan perbesaran 5.000x

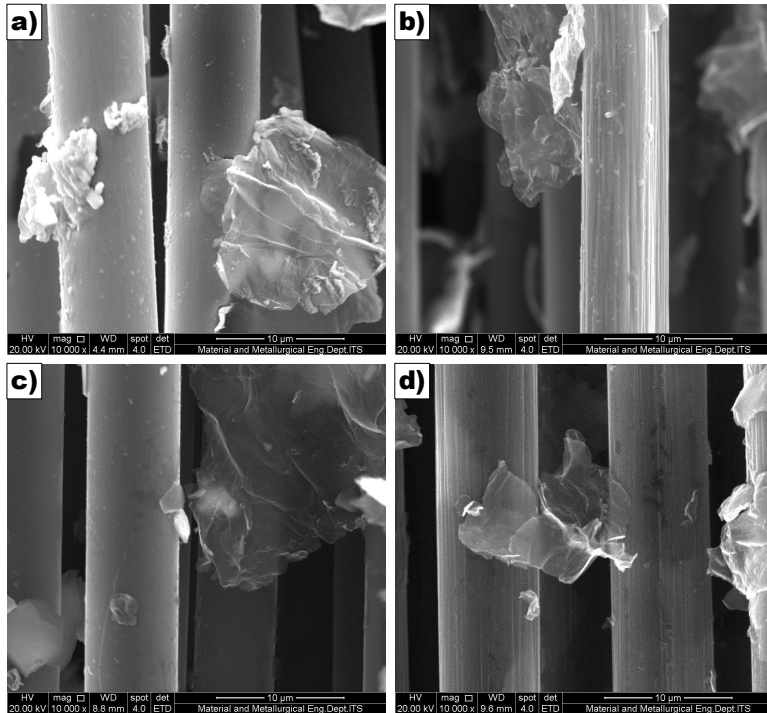
Dari hasil SEM, dapat dilihat bahwa *Graphene* yang diimpregnasi tersebar pada *carbon cloth* dan menyisip ke dalam serat-serat *carbon cloth*. Hal ini dikarenakan impregnasi yang dilakukan dengan cara mengultrasonikasinya.

Untuk morfologi *Carbon cloth-graphene* yang telah dilapisi oleh Pd maupun Ni ditunjukkan pada **Gambar 4.6**. **Gambar 4.6** menunjukkan morfologi *Carbon cloth-Graphene* yang telah *disputter* dengan Palladium maupun Nikel dengan variasi waktu tertentu. Pd atau Ni yang terdeposit merupakan nanopartikel yang menempel pada permukaan *Carbon-cloth/Graphene*. Dapat dikatakan demikian karena proses *RF-Sputtering* sendiri merupakan proses pelapisan yang menembakkan gas Ar pada logam Pd atau Ni sehingga atom-atom Pd atau Ni terlepas dan melapisi *Carbon-cloth/Graphene*. Jika diamati menggunakan SEM, morfologinya sulit diamati karena partikel hasil *sputter* membentuk thin film sehingga morfologinya menyerupai CC/*Graphene* pada **Gambar 4.5**. Begitu juga dengan **Gambar 4.7** yang menunjukkan hasil SEM dari cc-graphene yang *disputter* dengan Ni kemudian Pd secara bergilir dengan waktu



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

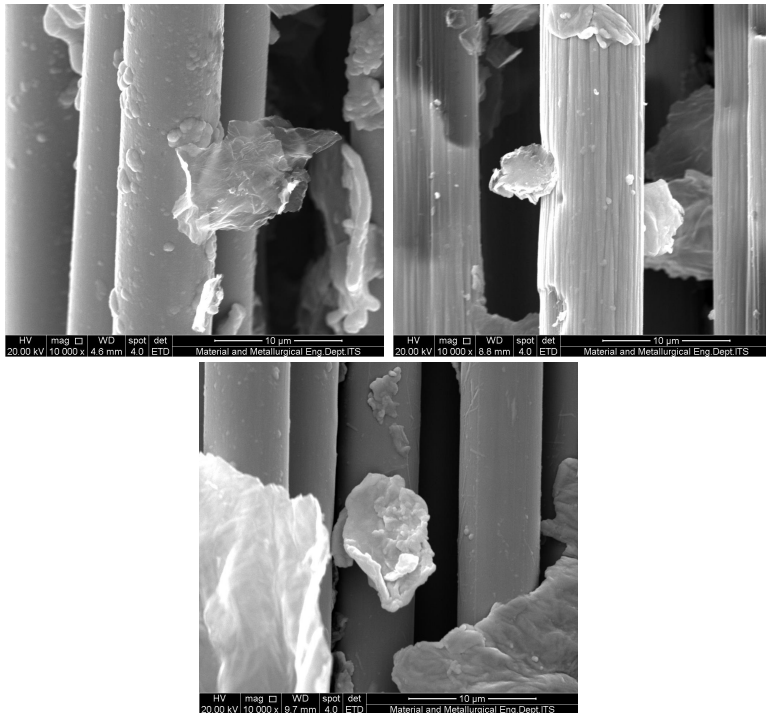
sputter Ni bervariasi dan Pd tetap. Jika diamati dengan lebih teliti memang pada serat carbon cloth dan *graphene* dari hasil SEM seperti ada lapisan yang menyelimuti yang merupakan *thin film* logam hasil sputtering.



Gambar 4.6 Morfologi *Carbon Cloth-Graphene* variasi sputtering (a) Pd(15) (b) Pd(10), (c) Pd(5) dan (d) Ni(15) dengan perbesaran 10000x.

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

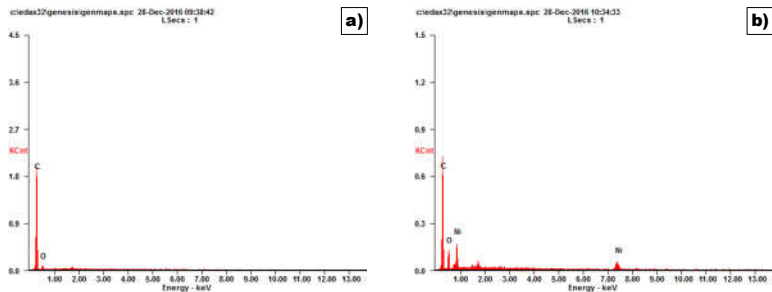


Gambar 4.7 Morfologi *Carbon Cloth-Graphene* variasi sputtering (a) Pd(15)-Ni(15) (b) Pd(15)-Ni(10), dan (c) Pd(15)-Ni(5) dengan perbesaran 10000x.

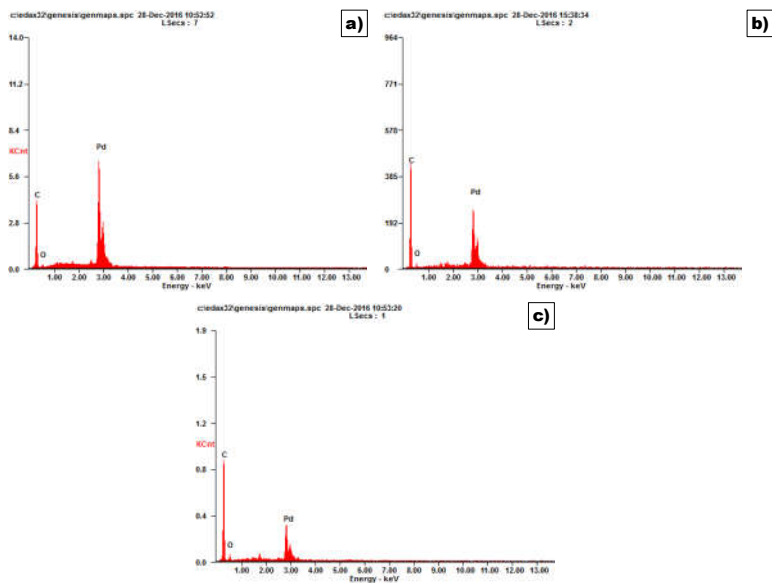


LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



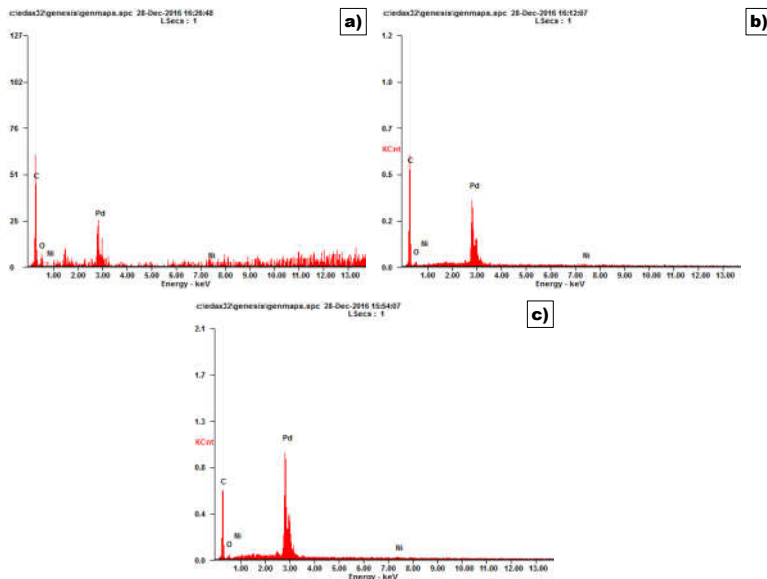
Gambar 4.8 Uji SEM-EDX a) CC-G dan b) CC-G/Ni(15)



Gambar 4.9 Uji SEM-EDX dengan variasi sputter Pd a) 15 menit, b) 10 menit, dan c) 5 menit

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)



Gambar 4.10 Uji SEM-EDX dengan variasi sputter Pd 15 menit dan Ni a) 15 menit, b) 10 menit, dan c) 5 menit

Gambar 4.8, Gambar 4.9, dan Gambar 4.10 menunjukkan grafik hasil pengujian dengan EDX. Meskipun secara gambar SEM tidak terlihat perbedaan, namun hasil EDX (dan juga XRD) menunjukkan adanya lapisan hasil *sputtering* pada sampel. Pada **Tabel 4.3** disajikan data persentase berat (%W) unsur yang terdapat dalam sampel. Berdasarkan variasi waktu *sputter* Pd, kandungan Pd terbanyak berturut-turut terdapat pada sampel Pd(15), Pd(10), dan Pd(5). Sedangkan pada variasi waktu *sputter* Ni pada sampel Pd(15)-Ni, kandungan Ni terbanyak berturut-turut terdapat pada Pd(15)-Ni(15), Pd(15)-Ni(10), dan Pd(15)-Ni(5). Dari kedua fenomena tersebut dapat disimpulkan bahwa waktu *sputter* berbanding lurus dengan massa hasil *sputter* karena EDX dilakukan pada luasan area yang sama bukan spot.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Tabel 4.3 Data Persen Berat Hasil Uji SEM-EDX elektrokatalis CC-*Graphene* yang Di-*sputtering* dengan Pd dan/atau Ni dengan variasi waktu 5, 10, dan 15 menit.

Sampel	Pd (%Wt)	Ni (%Wt)
CC-G	-	-
CC-G/Ni(15)	-	21,75
CC-G/Pd(5)	48,93	-
CC-G/Pd(10)	61,40	-
CC-G/Pd(15)	81,88	-
CC-G/Pd(15)-Ni(5)	76,54	01,94
CC-G/Pd(15)-Ni(10)	59,22	03,10
CC-G/Pd(15)-Ni(15)	37,83	10,61

4.3 Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV)

Pengujian CV dilakukan untuk menganalisis aktivitas elektrokimia yang dihasilkan oleh material elektrokatalis Pd-Ni/*Graphene*. Instrumen yang digunakan ialah eDAQ (Potensiostat E161 dan e-corder 410).

4.3.1 Perhitungan Kapasitansi

Perhitungan kapasitansi bertujuan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan muatan dan elektron. Nilai kapasitansi material Pd-Ni/*Graphene* didapatkan dari rumusan berikut:

$$C = \frac{\int I dE}{2 w \gamma E} \quad (4.1)$$

Dimana,

C = Kapasitansi spesifik (F/g)

I = Arus (Ampere)



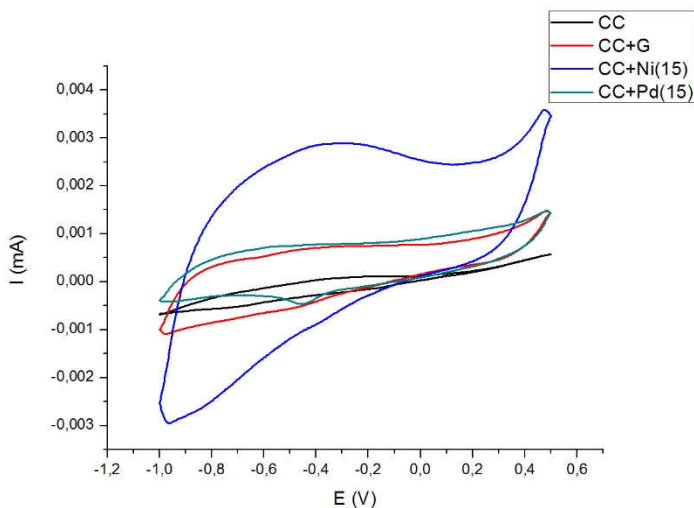
W = Massa *Graphene* (g)
 γ = Scan rate (V/s)
E = Potential Window (V)

Perhitungan kapasitansi didapatkan dari hasil pengujian CV pada elektrolit KOH 1M. Pengujian dilakukan pada *Carbon Cloth* (CC), CC-*Graphene* dan CC-*Graphene* yang di-*sputter* menggunakan elektrolit KOH 1M dengan *scanrate* 0,1V/s dan rentang potensial -1V hingga 0,5V. Kurva hasil pengujian CV menunjukkan ada aktivitas elektrokimia pada *cathodic scan* pada CC-*Graphene* yang di-*sputter* Pd namun tidak pada CC, CC-*graphene*, dan CC-*Graphene* yang di-*sputter* Ni. Peak reduksi terlihat pada sampel yang mengandung Pd pada rentang -0,6 hingga -0,3V yang mengindikasikan adanya OH_{ads} selama *anodic scan* yang terjadi karena adanya interaksi antara Pd dan elektrolit KOH seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.11** berikut. Peak reduksi tidak terlihat pada sampel uji CC, CC-*grpahene* dan CC-*graphene*/Ni15 hal ini berarti pada ketiga sampel tersebut tidak ada adsorpsi OH⁻ pada permukaannya. **Gambar 4.11** menjelaskan luas kurva semakin membesar dari dari CC < CC-*graphene* < CC-*graphene*/Pd(15) < CC-*graphene*/Ni(15). Hal tersebut mengindikasikan semakin baiknya sifat kapasitor dari material tersebut. Hal tersebut dibuktikan dengan hasil perhitungan kapasitansi pada **Tabel 4.4**.

Gambar 4.12 menjelaskan kurva hasil uji CV pada sampel CC-*graphene* yang di-*sputter* logam Pd dengan variasi waktu *sputter* 5 menit, 10 menit, dan 15 menit. Pada ketiga kurva tersebut menunjukkan adanya peak reduksi pada potensial -0,3 sampai -0,6V. Seperti yang disebutkan oleh Kiyani (2015) hal tersebut menunjukkan adanya reaksi reduksi Pd (II) oksida yang terbentuk selama *anodic scan* akibat teradsorpsinya OH di permukaan Pd. Reaksinya sebagai berikut:

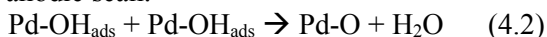


LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

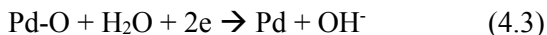


Gambar 4.11 Kurva hasil pengujian *Cyclic Voltammetry* pada *Carbon Cloth* (CC), CC-*Graphene* CC-*Graphene*/Ni(15), dan CC-*Graphene*/Pd(15) dalam elektrolit KOH 1M.

Selama anodic scan:



Pada peak catodic scan:

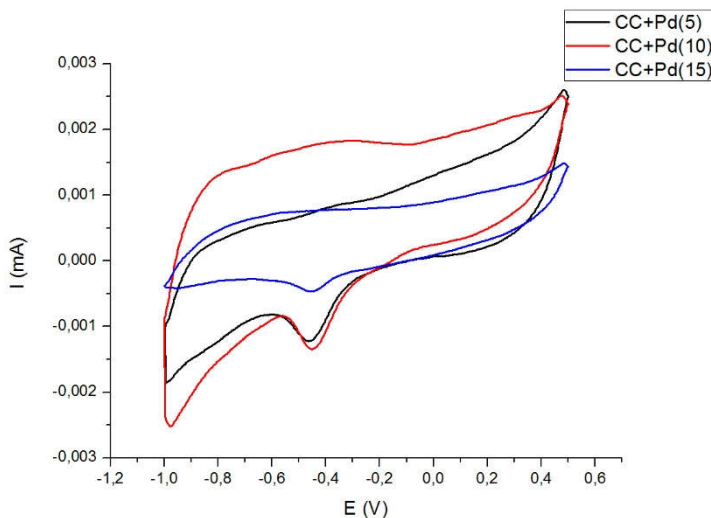


Peak reduksi sendiri berbeda-beda pada setiap penelitian tergantung dari proses sintesis, material, dan desain elektroda seperti yang disampaikan oleh Ratnasari (2016). Peak pada penelitian ini terdapat pada potensial -0,4V. Hal ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Xi (2013) pada material Pd.

Dilihat dari **Gambar 4.12** menunjukkan hasil luas kurva terbesar dan tinggi peak reduksi berturut-turut pada sampel



$\text{Pd}(10) > \text{Pd}(5) > \text{Pd}(15)$. Nilai kapasitansi spesifik seperti yang ditunjukkan oleh **Tabel 4.4** dimana urutan dari yang terbesar adalah $\text{Pd}(10) > \text{PdNi}(5) > \text{Pd}(15)$. Sehingga $\text{Pd}(10)$ memiliki kemampuan menyimpan muatan yang terbaik diantara yang lainnya.



Gambar 4.12 Kurva hasil pengujian *Cyclic Voltammetry* pada CC-*Graphene*/Pd(5), CC-*Graphene*/Pd(10), dan CC-*Graphene*/Pd(15) dalam elektrolit KOH 1M.

Terjadi penurunan luasan pada Pd(15) dimungkinkan karena adanya penumpukan Pd seperti yang disampaikan oleh Xi (2013). Hal tersebut juga dikuatkan oleh hasil uji SEM-EDX dimana pada sampel Pd(15) memiliki kandungan Pd sebesar 81,88%Wt jauh melebihi kandungan carbonnya sebagai tempat Pd terdepositasi. Sedangkan pada Pd(5) nilainya lebih kecil dari Pd10 karena memang persentase Pd dalam sampelnya pun lebih sedikit.



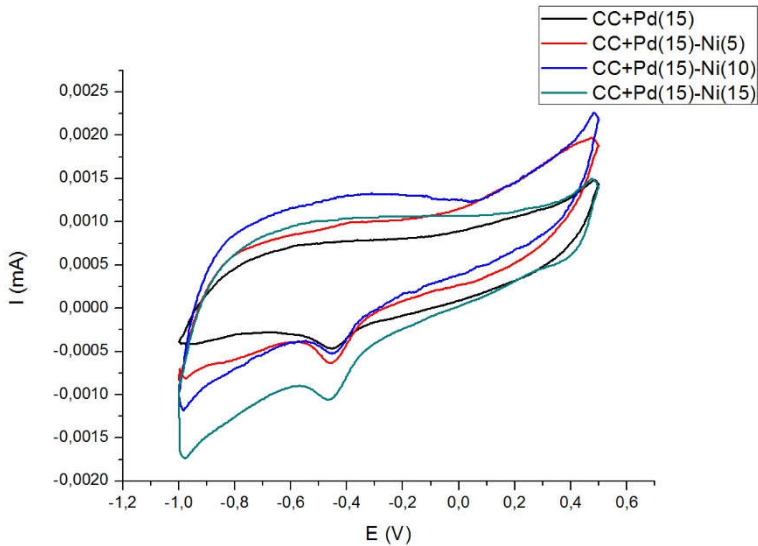
LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Tabel 4.4 Perhitungan Kapasitansi Pada Hasil *Cyclic Voltammetry*

Sampel Uji	$\int I dE$	Massa <i>Graphene</i> (g)	Kapasitansi Spesifik (F/g)
CC- <i>Graphene</i>	0,0019	0,00036	17,24
CC-G/Ni(15)	0,0054	0,00038	47,45
CC+Pd(5)	0,0027	0,00042	21,16
CC+Pd(10)	0,0039	0,00040	32,86
CC+Pd(15)	0,0017	0,00030	18,95
CC+Pd(15)-Ni(5)	0,0024	0,00034	23,30
CC+Pd(15)-Ni(10)	0,0028	0,00034	27,16
CC+Pd(15)-Ni(15)	0,0025	0,00032	25,92

Gambar 4.13 menunjukkan kurva hasil uji CV untuk sampel CC-*graphene* yang di-*sputter* dengan nikel kemudian dengan Pd dimana waktu *sputtering* nikel bervariasi 5 menit, 10 menit dan 15 menit sedangkan Pd konstan 15 menit. Dari hasil tersebut diperoleh luas kurva terbesar ke kecil terdapat pada Pd(15)-Ni(10) > Pd(15)-Ni(5) > Pd(15)-Ni(15) sedangkan nilai kapasitansi terbesar ke kecil Pd(15)-Ni(10) > Pd(15)-Ni(15) > Pd(15)-Ni(5).

Luasan kurva optimal terdapat pada sampel Pd(15)-Ni(10), sedangkan pada Pd(15)-Ni(15) terjadi penurunan luas kurva hal ini dimungkinkan karena tertutupnya luas permukaan karbon oleh Pd dan Ni yang banyak. Hal ini juga yang menyebabkan terjadinya penurunan nilai kapasitansi pada Pd(15)-Ni(15).



Gambar 4.13 Kurva hasil pengujian *Cyclic Voltammetry* pada *CC-Graphene*/Pd(15), *CC-Graphene*/Pd(15)-Ni(5), dan *CC-Graphene*/Pd(15)-Ni(10) dan *CC-Graphene*/Pd(15)-Ni(15) dalam elektrolit KOH 1M.

4.3.2 Perhitungan Luas Permukaan Aktif

Luas permukaan aktif/*Electrochemical Active Surface Area* (ECSA) merupakan salah satu hal penting dalam menentukan aktivitas elektrokatalitik pada material katalis. Nilai ECSA menunjukkan banyaknya luas permukaan material yang aktif bereaksi dengan elektrolit dalam hal ini KOH 1M. Luas permukaan yang dihitung adalah luasan kurva diatas peak reduksi Pd (II) oksida seperti yang dijelaskan Kiyani (2015). Reaksi yang terjadi telah dijelaskan pada persamaan 4.2 dan 4.3.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Menurut Kiyani dkk, 2015, perhitungan ECSA dapat menggunakan rumusan sebagai berikut:

$$ECSA = \frac{Qp}{R \times L} \quad (4.4)$$

Dimana:

ECSA = luas permukaan aktif (cm²/g)

Qp = muatan coulomb (mC)

R = konstanta (0,405 mC/cm²)

L = loading Pd (g)

Untuk menghitung Qp dapat digunakan persamaan 4.10 berikut:

$$Qp = \frac{\int I dE}{\gamma} \quad (4.5)$$

Dimana:

$\int I dE$ = luas area pada kurva reduksi (mA.V)

γ = scan rate (V/s)

Dari persamaan 4.4 dan 4.5, luas permukaan aktif pada tiap sampel dengan elektrolit KOH 1M dapat ditabulasikan pada **Tabel 4.5**.

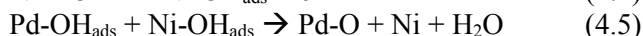
Tabel 4.5 Perhitungan ECSA Pada Pd/*Graphene* Variasi Temperatur Hidrotermal Dengan Elektrolit KOH 1M.

Sampel Uji	$\int I dE$	Qp (mC)	ECSA (m ² /g)
CC+Pd(5)	0,00008887	0,000889	0,731
CC+Pd(10)	0,00009078	0,000908	0,747
CC+Pd(15)	0,00003049	0,000305	0,235
CC+Pd(15)-Ni(5)	0,00005114	0,000511	0,371
CC+Pd(15)-Ni(10)	0,00004740	0,000474	0,293
CC+Pd(15)-Ni(15)	0,00004858	0,000486	0,286



Tabel 4.5 menunjukkan bahwa nilai ECSA terbesar didapatkan dari material Pd(10) dibandingkan dengan Pd(5) dan Pd(10). Seperti yang telah dibahas sebelumnya hal ini disebabkan pada Pd(15) jumlah Pd yang terlalu banyak akan bertumpuk menutupi luas permukaan *grapene* sedangkan pada Pd(5) jumlah Pd lebih sedikit dibandingkan dengan Pd(10).

Pada **Tabel 4.5** juga menunjukkan penambahan Ni meningkatkan luas permukaan Pd(15) karena Ni dapat membantu Pd dalam proses pembentukan Pd(II) oksida melalui mekanisme reaksi 4.4 dan 4.5 sehingga jumlah Pd (II) oksida yang direduksi menjadi lebih banyak, namun jumlah Ni yang terlalu banyak akan menurunkan luas permukaan aktif. Hal ini disebabkan karena menurut Hsieh (2009) OH⁻ akan cenderung berikatan dengan logam pendukung dari material katalis Pt ataupun Pd dan juga karena menurut Xi (2013) bahwa hidrogenisasi air oleh Ni menjadi Ni-OH_{ads} sebenarnya membutuhkan energi aktivasi yang cukup besar namun dengan keberadaan Ni energi tersebut turun sehingga Ni dapat bereaksi lebih cepat dan membantu pembentukan Pd(II) oksida. Namun dari reaksi 4.4, apabila Ni terlalu banyak maka pembentukan Pd-OH_(ads) justru akan terhambat karena kesetimbangan reaksi 4.2 akan bergeser ke kiri.



4.3.3 Oksidasi Methanol Elektrokatalis

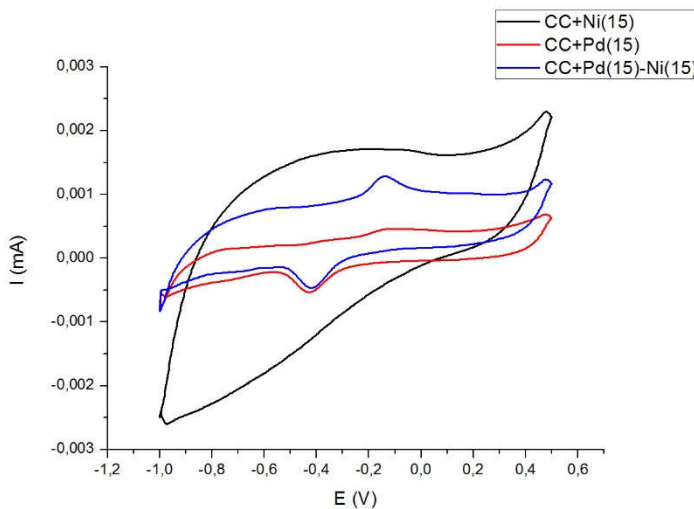
Pengujian Oksidasi Methanol dilakukan pada material CC-*Graphene*/Pd dan CC-*Graphene*/PdNi menggunakan elektrolit KOH+Methanol 1M dengan *scan rate* 0,1 V/s dan potensial listrik -1 hingga 0,5V. Pengujian ini bertujuan untuk menganalisa kemampuan material untuk mengoksidasi metanol karena sebagai kandidat material katalis untuk *Direct Methanol*



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Fuel Cell (DMFC), Pd/*Graphene* harus dapat mengoksidasi metanol.

Gambar 4.14 menunjukkan kurva hasil CV pada *Carbon Cloth* (CC) yang *disputter* oleh Ni(15), Pd(15), dan Pd(15)-Ni(15). Dari gambar tersebut terlihat bahwa Ni tidak memiliki peak baik osidasi ataupun reduksi yang artinya Ni tidak mampu mengoksidasi metanol pada rentang potensial pengujian. Peak oksidasi terlihat pada kurva Pd(15) dan Pd(15)-Ni(15). reaksi oksidasi terjadi pada potensial -0,3 sampai 0,1V sesuai dengan hasil penelitian Xi (2013).

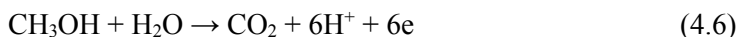


Gambar 4. 14 Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada. CC-*Graphene*/Ni(15), CC-*Graphene*/Pd(15), dan CC-*Graphene*/PdNi(15).

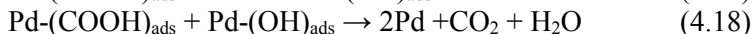
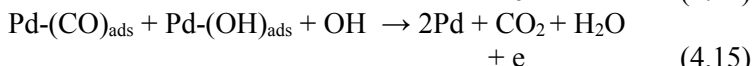
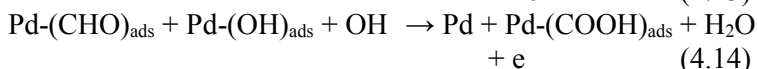
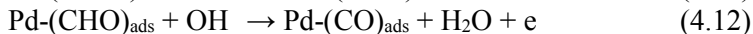
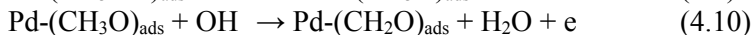
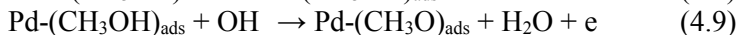
Pola kurva yang dihasilkan berbeda dengan pola kurva hasil pengujian dengan elektrolit KOH 1M. Terdapat peak pada



cathodic scan (If) yang merupakan hasil oksidasi methanol oleh Pd yang dapat dituliskan seperti reaksi kimia menurut Yu (2010) pada reaksi berikut.



Mekanisme reaksi katalisnya menjadi:



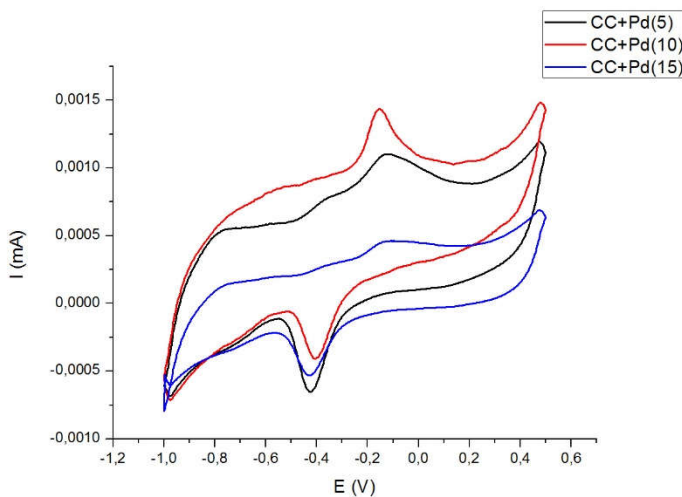
Reaksi tersebut seringkali tidak tuntas terutama oksidasi dari CO menjadi CO_2 sehingga pada kebanyakan penelitian salah satunya hasil penelitian Xi (2013) terdapat peak oksidasi pada *catodic scan* dengan range potensial -0,4 sampai -0,5V. Sehingga sudah diketahui umum adanya rasio *peak anodic scan* : *peak catodic scan* atau (If/Ib). If/Ib selain digunakan sebagai indikator ketuntasan reaksi juga sebagai indikator toleransi katalis terhadap CO yang meracuni katalis sehingga performanya menurun.

Gambar 4.15 menjelaskan kurva hasil Uji CV sampel dengan variasi waktu *sputtering* Pd 15, 10 dan 5 menit. Pada



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

kurva terlihat peak I_f paling tinggi terdapat pada sampel Pd(10) (0,00144 mA) > Pd(5) (0,00110mA) > Pd(15) (0,00046mA) artinya densitas arus pun menunjukkan hal serupa dimana densitas tertinggi terdapat pada sampe Pd(10) (4,8 mA/g), kemudian Pd(5) (3,67 mA/g), dan Pd(15) (1,44 mA/g). Semakin tinggi nilai densitas arus artinya semakin baik katalis tersebut mengoksidasi metanol. Nilai densitas arus dari masing-masing sampel tersebut dapat dilihat pada **Tabel 4.6**. Rasio I_f/I_b tertinggi berturut-turut Pd(10) (23,51), kemudian Pd(5) (9,71), lalu Pd(15) (2,11) artinya ketuntasan reaksi dan toleransi terhadap CO yang paling besar adalah Pd(10) kemudian Pd(5) dan yang terkecil Pd(15).



Gambar 4.15 Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada. CC-*Graphene*/Pd(5), CC-*Graphene*/Pd(10), dan CC-*Graphene*/Pd(15).

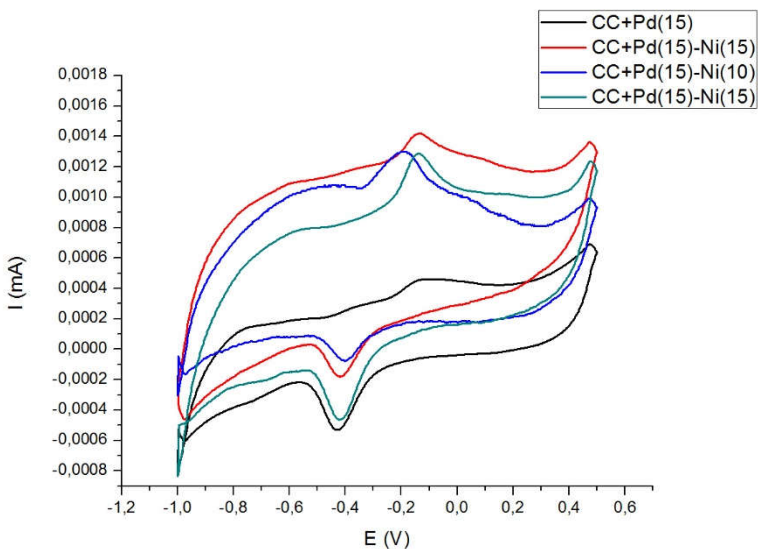


Gambar 4.16 menjelaskan kurva hasil uji CV pada sampel dengan waktu *sputter* Pd 15 menit dan variasi waktu *sputter* Ni 5, 10, dan 15 menit. Pada kurva terlihat peak I_f paling tinggi terdapat pada sampel Pd(15)-Ni(5) (0,00142 mA) > Pd(15)-Ni(10) (0,00130mA) > Pd(15)-Ni(15) (0,00129mA) artinya densitas arusnya pun menunjukkan hal serupa dimana densitas tertinggi terdapat pada Pd(15)-Ni(5) (4,18mA/g), kemudian Pd(15)-Ni(10) (3,25 mA/g) dan Pd(15)-Ni(15) (3,07mA/g). Semakin tinggi nilai densitas arus artinya semakin baik katalis tersebut mengoksidasi metanol. Nilai densitas dari masing-masing sampel tersebut dapat dilihat pada **Tabel 4.6**. Rasio I_f/I_b tertinggi berturut-turut Pd(15)-Ni(5) (47,26), kemudian Pd(15)-Ni(10) (15,22), lalu Pd(15)-Ni(15) (9,25) artinya ketuntasan reaksi dan toleransi terhadap CO yang paling besar adalah Pd(15)-Ni(5) kemudian Pd(15)-Ni(10) dan yang terkecil Pd(15)-Ni(15).

Penambahan Ni seperti yang dijelaskan pada penelitian Xi (2013), membantu Pd dalam mengkatalis metanol dimana Pd bertanggung jawab utama mengkatalis metanol membentuk Pd-CO_{ads} sedangkan Ni akan mengkatalis air membentuk Ni-OH_{ads}. Tanpa adanya Pd, Ni-OH_{ads} dari katalisis air akan terbentuk pada potensial yang tinggi, terlebih ukuran nano material juga menyebabkan atom Ni dan Pd bekerja lebih sinergi sehingga luar permukaan dan peak oksidasi nya meningkat.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Gambar 4.16 Kurva hasil pengujian CV elektrolit KOH+Metanol 1M pada CC-*Graphene*/Pd(15), CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni(5), CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni(10), dan CC-*Graphene*/Pd(15)-Ni(5).

Tabel 4.6 Nilai I_f , I_b , rasio I_f/I_b , serta densitas arus tiap variasi sampel

Sampel Uji	I_f (mA)	I_b (mA)	I_f/I_b	Densitas Arus (mA/g)
CC-G/Pd(5)	0,00110	0,000113	9,71	3,67
CC-G/Pd(10)	0,00144	0,000061	23,51	4,80
CC-G/Pd(15)	0,00046	0,000219	2,11	1,44
CC-G/Pd(15)-Ni(5)	0,00142	0,000030	47,26	4,18
CC-G/Pd(15)-Ni(10)	0,00130	0,000085	15,22	3,25
CC-G/Pd(15)-Ni(15)	0,00129	0,000139	9,25	3,07



Kurva oksidasi fasa intermedit yang teradsorpsi oleh katalis (seperti oksidasi Pd-CO menjadi CO₂) tidak begitu nampak pada *catodic scan* range potensial -0,4 sampai -0,5V pada hasil pengujian dan juga luas kurva yang kecil, menurut hasil penelitian El-Shafei (1999) dan juga Abdel (2014) oksidasi metanol terjadi dengan lambat sehingga *scan rate* maksimum agar kurva yang terbentuk optimal adalah 0,075 V/s.

Tabel 4.7 membandingkan hasil penelitian yang dilakukan pada laporan ini dengan penelitian lain dan juga dengan katalist komersial. **Tabel 4.8** membandingkan hasil penelitian mengenai katalis DMFC yang telah dilakukan di Laboratorium Kimia Material.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Tabel 4.7 Perbandingan hasil dengan penelitian lain

Penulis	Katalis Komersil Johnson Matthey	(Xi, et al., 2013)	(Kiyani, et al., 2015)	(Nuriana, et al., 2017)
Material Karbon	-	<i>Carbon Black</i>	<i>Multi Walled Carbon Nano Tubes</i> yang diaktifasi	<i>Graphene</i> dari modifikasi metode Hummer
Katalis	<i>Platinum Black Powder, Palladium Black Powder</i>	PdCl ₂ , Cu(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Co(NO ₃) ₂	PdCl ₂	Pd, Ni, <i>Dual layer</i> PdNi
Metode	-	Pd/C, NiPd/C, CoPd/C, CuPd/C disintesis dengan ultrasonifikasi dan pemanasan dalam asam asetat lalu diuji CV pada 50mV/s	Pd/CNDs disintesis dengan metode reflux lalu CV pada 50mV/s	<i>Graphene</i> diimpregnasikan pada <i>carbon cloth</i> , kemudian <i>carbon cloth</i> dilapisi logam dengan <i>RF Sputtering</i> dan diuji CV pada 100mV/s
Hasil	<i>Platinum Black</i> ECSA = 2.8 – 10.0 m ² /g <i>Palladium Black</i> ECSA = 1 – 5 m ² /g	NiPd/C ECSA = 102,0m ² /g If/Ib = 8,35 CoPd/C ECSA = 167,2 m ² /g If/Ib = 7,38 CuPd/C ECSA = 62,6 m ² /g If/Ib = 4,29	ECSA = 36,42 m ² /g If/Ib = -	Pd dengan t = 10 ECSA = 0,75m ² /g If/Ib = 23,5 Densitas Arus = 4,8mA/g Pd dengan t = 15 dan Ni dengan t = 5 ECSA = 0,37m ² /g If/Ib = 47,3 Densitas Arus = 4,18mA/g

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



Tabel 4.8 Perbandingan hasil penelitian yang dilakukan di laboratoium kimia material

Penulis	(Vietanti, et al., 2016)	(Ratnasari, et al., 2016)	(Listyana, et al. 2016)	(Nuriana, et al., 2017)
Material Karbon	<i>Graphene</i> dari modifikasi metode Hummer	<i>Graphene</i> dari modifikasi metode Hummer	<i>Graphene</i> dari modifikasi metode Hummer	<i>Graphene</i> dari modifikasi metode Hummer
Katalis	Paduan PdAu	Pd, Au, Paduan PdAu	Pd	Pd, Ni, <i>Dual layer</i> PdNi
Metode	<i>Graphene</i> diimpregnasikan pada <i>carbon cloth</i> , kemudian <i>carbon cloth</i> dilapisi logam dengan <i>Magnetic Sputtering</i> dan diuji CV pada 50mV/s	<i>Graphene</i> diimpregnasikan pada <i>carbon cloth</i> , kemudian <i>carbon cloth</i> dilapisi logam dengan RF <i>Sputtering</i> dan diuji CV pada 50mV/s	<i>Graphene</i> diimpregnasikan pada <i>carbon cloth</i> , kemudian <i>carbon cloth</i> dilapisi logam dengan RF <i>Sputtering</i> dan diuji CV pada 50mV/s	<i>Graphene</i> diimpregnasikan pada <i>carbon cloth</i> , kemudian <i>carbon cloth</i> dilapisi logam dengan RF <i>Sputtering</i> dan diuji CV pada 100mV/s
Hasil	PdAu dengan t = 15 ECSA = 0,35 m ² /g If/Ib = 0,89 Densitas Arus = 80mA/g	Pd dengan t = 15 ECSA = 2,08 m ² /g If/Ib = 5,7 PdAu dengan t = 20 ECSA = 3,25 m ² /g If/Ib = 3,01	Pd dengan t = 10 ECSA = 1,05 m ² /g If/Ib = 5,57 Densitas Arus = 12mA/g	Pd dengan t = 10 ECSA = 0,747m ² /g If/Ib = 23,5 Densitas Arus = 4,8mA/g Pd dengan t = 15 dan Ni dengan t = 5 ECSA = 0,371m ² /g If/Ib = 47,3 Densitas Arus = 4,18mA/g

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Material elektrokatalis berbahan Pd-Ni/*Graphene* berhasil dibuat dengan metode RF *Sputtering* berdasarkan hasil karakterisasi XRD dan SEM-EDX. Metode RF *Sputtering* tidak menyebabkan perubahan kristal pada *graphene*. Performa terbaik ditunjukkan oleh variasi waktu *sputtering* Pd 10 menit dan variasi *sputtering* Pd 15 menit ditambah dengan Ni 5 menit. Hal ini dikarenakan hasil evaluasi unjuk kerja elektrokatalis menggunakan pengujian CV pada dua larutan yakni KOH 1M dan KOH+Metanol 1M. Pada uji elektrolit KOH 1 M didapatkan nilai kapasitansi terbaik pada Pd(10) yaitu 32,86 F/g dan terjadi peningkatan terbaik pada Pd(15) dengan tambahan Ni *sputtering* 10 menit yaitu sebesar 8,21 F/g. Sedangkan pada ECSA diperoleh nilai terbaik pada Pd(10) yaitu 0,747 m²/g dan terjadi peningkatan terbaik pada Pd(15) dengan tambahan Ni *sputtering* 5 menit sebesar 0,136 m²/g. Sedangkan nilai If/Ib terbaik adalah sampel Pd(15)-Ni(5) yaitu sebesar 47,26 dengan densitas arus sebesar 4,18 mA/g.

5.2 Saran

1. Melakukan uji CV dengan batang elektroda yang lebih kecil dan *scan rate* yang lebih lambat.
2. Melakukan pengujian TEM sebagai penunjang hasil morfologi *layer* pada *Graphene*.
3. Melakukan pengujian EIS untuk mengukur kapasitansi.
4. Melakukan pengujian *Single Fuel Cell Test* untuk mengetahui aktivitas elektrokimia material katalis pada sel bahan bakar secara riil.

LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis
Material *Graphene* Terhadap Unjuk Kerja
Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Barmak, K., C. Michaelsen, dan G. Lucadamo. 1997. "Reactive phase formation in sputter-deposited Ni/Al multilayer thin films". **Journal of materials research**, 12(1), 133-146.
- Brownson, D. A., & Banks, C. E. 2014. **The handbook of graphene electrochemistry**. New York: Springer.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. 2010. "Synthesis of graphene and its applications: a review". **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, 35(1), 52-71.
- Cooper, K. R. 2009. "In situ PEM fuel cell electrochemical surface area and catalyst utilization measurement". **Fuel Cell Magazine**, 9.
- EG & G Technical Services, I. (2004). **Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)**. Morgantown: National Energy Laboratory.
- El-Shafei, A. A. 1999. "Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide: glassy carbon modified electrode in alkaline medium". **Journal of Electroanalytical Chemistry** 471, 89–95.
- Geng, Z. G., Zhang, G. H., Lin, Y., Yu, X. X., Ren, W. Z., Wu, Y. K., ... & Wang, X. P. 2012. "A green and mild approach of synthesis of highly-conductive graphene film by zn reduction of exfoliated graphite oxide". **Chinese Journal of Chemical Physics**, 25(4), 494-500.
- Gogel, V., Frey, T., Yongsheng, Z., Friedrich, K. A., Jörissen, L., & Garche, J. 2004. "Performance and methanol

- permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure". **Journal of Power Sources**, 127(1), 172-180.
- Hao Yu, E., Krewer, U., & Scott, K. 2010. "Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells". **Energies**, 3(8), 1499-1528.
- Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A. P., & Gudmundsson, J. T. 2006. "Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications". **Thin Solid Films**, 513(1), 1-24.
- Hasan, A. 2011. "Aplikasi Sistem Fuel Cell Sebagai Energi Ramah Lingkungan di Sektor Transportasi dan Pembangkit". *Jurnal Teknologi Lingkungan*, 8(3).
- Hoogers, G. (2002). **Fuel Cell Technology Handbook**. London: CRC Press.
- Hsieh, C. T., & Lin, J. Y. 2009. "Fabrication of bimetallic Pt–M (M= Fe, Co, and Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cells". **Journal of Power Sources**, 188(2), 347-352.
- Ilhami, M. R., & Susanti, D. 2014. "Pengaruh Massa Zn Dan Temperatur Hydrothermal Terhadap Struktur Dan Sifat Elektrik Material Graphene". **Jurnal Teknik ITS**, 3(2), F185-F190.
- Kiyani , R., Rowshanzamir, S., & Parnian, M. 2015. "Multi-walled carbon nanotubes supported palladium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic activity towards methanol electro oxidation in alkaline

- media". **Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell**, 2, 67-74.
- Li, X., & Faghri, A. (2013). "Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions". **Journal of Power Sources**, 226, 223-240.
- Listyana L., Susanti, D, Fajarin R., & Kurniawan F. 2016. Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal pada Sintesa Material Graphene terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). **Jurnal Teknik ITS**.
- Lv, J. J., Li, S. S., Wang, A. J., Mei, L. P., Chen, J. R., & Feng, J. J. 2014. "Monodisperse Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction". **Electrochimica Acta**, 136, 521-528.
- Mohan, V. B., Brown, R., Jayaraman, K., & Bhattacharyya, D. 2015. "Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity". **Materials Science and Engineering: B**, 193, 49-60.
- Puspitasari, D., Vietanti, F., & Susanti, D. 2016. "Analisis Temperatur Hidrotermal Pada Sintesis Material Elektrokatalis Pd-Au/Graphene Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)". **Jurnal Teknik ITS**.
- Rajalakshmi, N., Lakshmi, N., & Dhathathreyan, K. S. 2008. "Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells". **International journal of hydrogen energy**, 33(24), 7521-7526.

- Raouf, J. B., Ojani, R., & Hosseini, S. R. 2013. "An electrochemical investigation of methanol oxidation on nickel hydroxide nanoparticles". **South African Journal of Chemistry**, 66, 00-00.
- Ratnasari, D. D, Susanti, D, & Ardhyanta H. 2016. "Pengaruh Material Graphene Oksida/X dan Graphene/X (X=Au, Pd Dan Pdau) sebagai Elektrokatalis terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cell(DMFC)". **Jurnal Teknik ITS**.
- Sammes, N. 2006. **Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commecialization**. London: Springer.
- Schaffel, F., Warner, J. H., Rummeli, M., & Bachmatiuk, A. (2012). **Graphene: Fundamentals and emergent applications**. Newnes.
- Serov, A., & Kwak, C. 2009. "Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application". **Applied Catalysis B: Environmental**, 90(3), 313-320.
- Sharma, S., & Pollet, B. G. 2012. "Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review". **Journal of Power Sources**, 208, 96-119.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. 2011. "Graphene based materials: past, present and future". **Progress in materials science**, 56(8), 1178-1271.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., & Ruoff, R. S. 200). "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". **Carbon**, 45(7), 1558-1565.

- Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J., & Terrones, H. 2010. "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications". **Nano Today**, 5(4), 351-372.
- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. 2012. "Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage". **Nano Energy**, 1(1), 107-131.
- Xi, P., Cao, Y., Yang, F., Ma, C., Chen, F., Yu, S., ... & Zhang, X. 2013. "Facile synthesis of Pd-based bimetallic nanocrystals and their application as catalysts for methanol oxidation reaction". **Nanoscale**, 5(13), 6124-6130.
- Yang, S., Yue, W., Huang, D., Chen, C., Lin, H., & Yang, X. 2012. "A facile green strategy for rapid reduction of graphene oxide by metallic zinc". **RSC Advances**, 2(23), 8827-8832.
- Yu, G., Hu, L., Vosgueritchian, M., Wang, H., Xie, X., McDonough, J. R., ... & Bao, Z. (2011). Solution-processed graphene/MnO₂ nanostructured textiles for high-performance electrochemical capacitors. **Nano letters**, 11(7), 2905-2911.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

LAMPIRAN

Lampiran 1: JCPDS Palladium

Name and formula

Reference code:	00-005-0681
Mineral name:	Palladium, syn
Compound name:	Palladium
Empirical formula:	Pd
Chemical formula:	Pd

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.8898
b (Å):	3.8898
c (Å):	3.8898
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	58.85
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic
	Common Phase
	Educational pattern
	Forensic
	Inorganic
	Mineral
	NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color: Black
Creation Date: 1/1/1970
Modification Date: 1/11/2011
Additional Patterns: See PDF 00-046-1043
Analysis: Spectroscopic analysis shows
<0.1% Ag, Si; <0.01% Ca,
Cu, Mg, Pt; 0.0001% Pb
Color: Black
Sample Source or Locality: Sample from Johnson
Matthey Company, Ltd
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

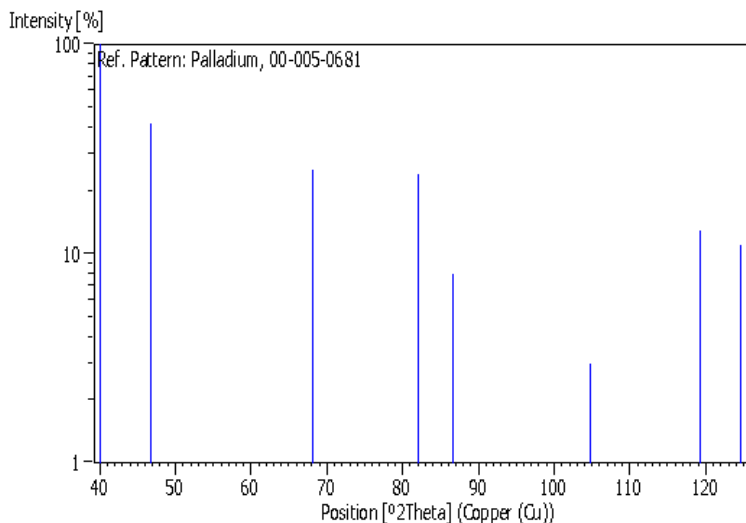
References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, I*, 21, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.24600	40.115	100.0
2	2	0	0	1.94500	46.662	42.0
3	2	2	0	1.37600	68.085	25.0
4	3	1	1	1.17300	82.096	24.0
5	2	2	2	1.12320	86.598	8.0
6	4	0	0	0.97230	104.792	3.0
7	3	3	1	0.89240	119.351	13.0
8	4	2	0	0.86970	124.677	11.0

Stick Pattern



Lampiran 2: JCPDS Carbon

Name and formula

Reference code:	00-056-0159
Compound name:	Graphite
Empirical formula:	C
Chemical formula:	C

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194
a (Å):	2.4617
b (Å):	2.4617
c (Å):	6.7106
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000

Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 2.27
 Measured density (g/cm³): 2.27
 Volume of cell (10⁶ pm³): 35.22
 Z: 4.00
 RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Forensic
 Inorganic
 Pigment/Dye
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Metallic black
 Creation Date: 5/2/2005
 Modification Date: 1/12/2011
 Additional Patterns: See PDF 00-056-0160
 Color: Metallic black
 Sample Source or Locality: Sample from SP-1 graphite,
 Union Carbide Corporation
 Structures: 4H Polymorph
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

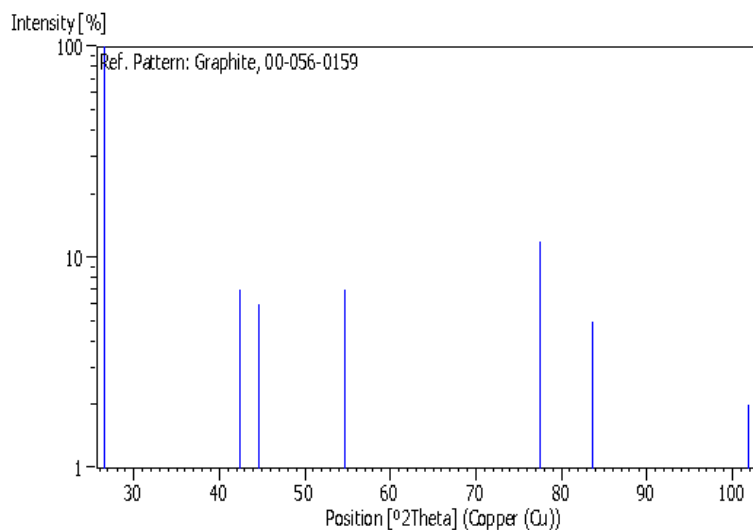
Primary reference: Howe, J., Rawn, C., Jones, L., Ow, H., *Powder Diff.*, **18**, 159, (2003)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3.35530	26.544	100.0
2	1	0	0	2.13190	42.363	7.0

3	1	0	1	2.03170	44.561	6.0
4	1	0	2	1.79920	50.698	1.0
5	0	0	4	1.67770	54.663	7.0
6	1	0	3	1.54310	59.893	1.0
7	1	1	0	1.23080	77.490	12.0
8	1	1	2	1.15550	83.616	5.0
9	0	0	6	1.11850	87.053	1.0
10	2	0	1	1.05270	94.064	1.0
11	1	1	4	0.99240	101.828	2.0

Stick Pattern



Lampiran 3: JCPSD Nikel

Name and formula

Reference code:

00-004-0850

Mineral name:	Nickel, syn
Compound name:	Nickel
Empirical formula:	Ni
Chemical formula:	Ni

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.5238
b (Å):	3.5238
c (Å):	3.5238
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	8.91
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	43.76
Z:	4.00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Forensic Inorganic Mineral NBS pattern
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	White
Creation Date:	1/1/1970
Modification Date:	1/11/2011

Additional Patterns: See PDF 01-087-0712
 Analysis: Spectrographic analysis show
 <0.01% each of Mg, Si and Ca
 Color: White
 Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson
 Matthey Company, Ltd
 Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

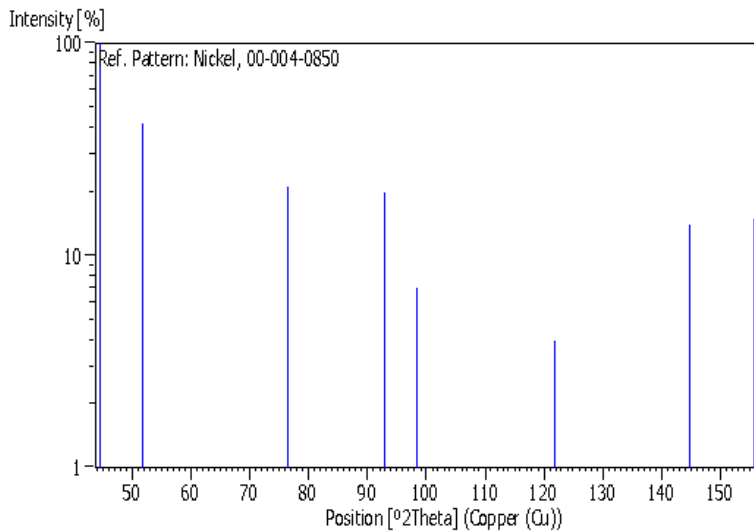
References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur.
 Stand. (U. S.), Circ. 539, I,*
 13, (1953)

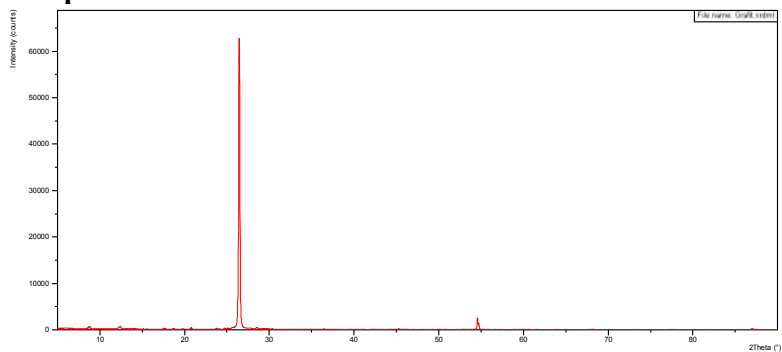
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.03400	44.508	100.0
2	2	0	0	1.76200	51.847	42.0
3	2	2	0	1.24600	76.372	21.0
4	3	1	1	1.06240	92.947	20.0
5	2	2	2	1.01720	98.449	7.0
6	4	0	0	0.88100	121.936	4.0
7	3	3	1	0.80840	144.679	14.0
8	4	2	0	0.78800	155.666	15.0

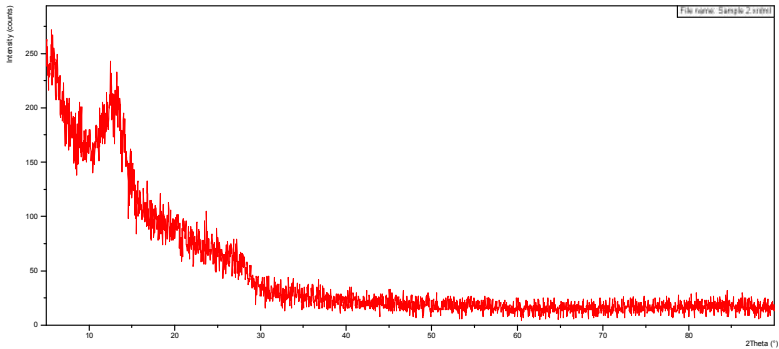
Stick Pattern



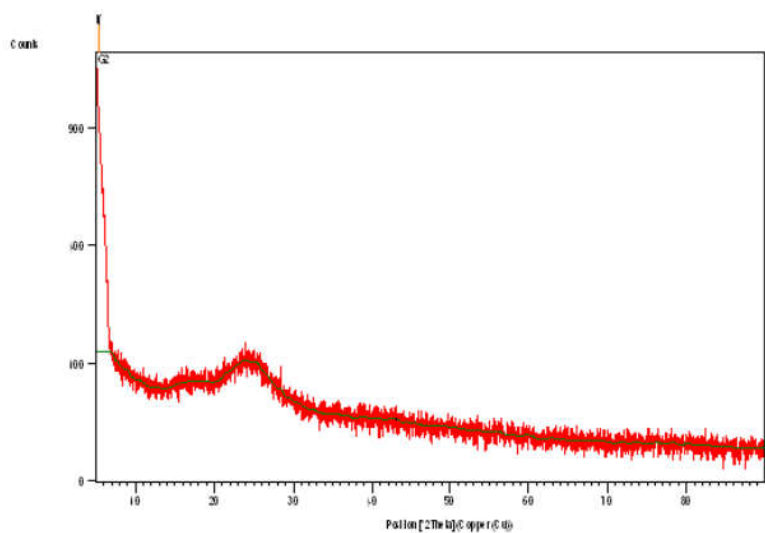
Lampiran 4: Grafik dan Daftar Puncak XRD Grafit



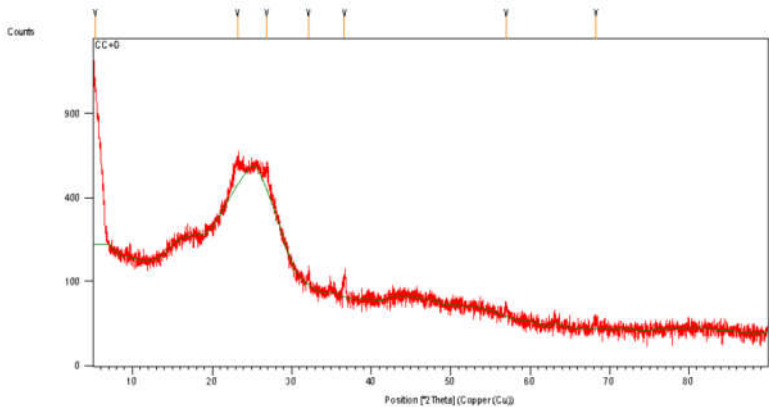
Lampiran 5: Grafik dan Daftar Puncak XRD Grafit Oksida



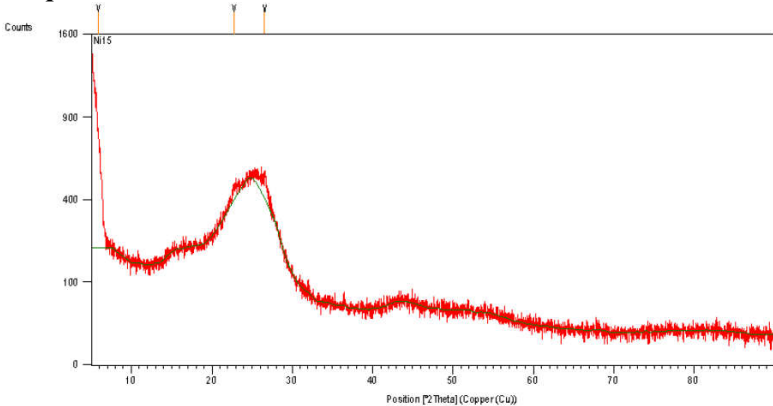
Lampiran 6: Grafik dan Daftar Puncak XRD *Graphene*



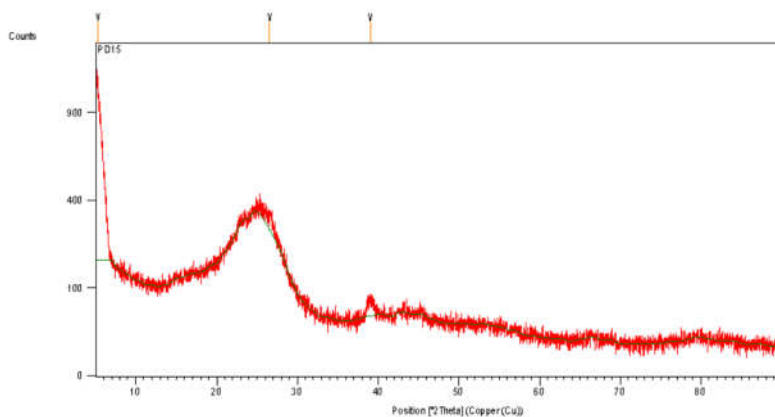
Lampiran 7: Grafik dan Daftar Puncak XRD CC-*Graphene*



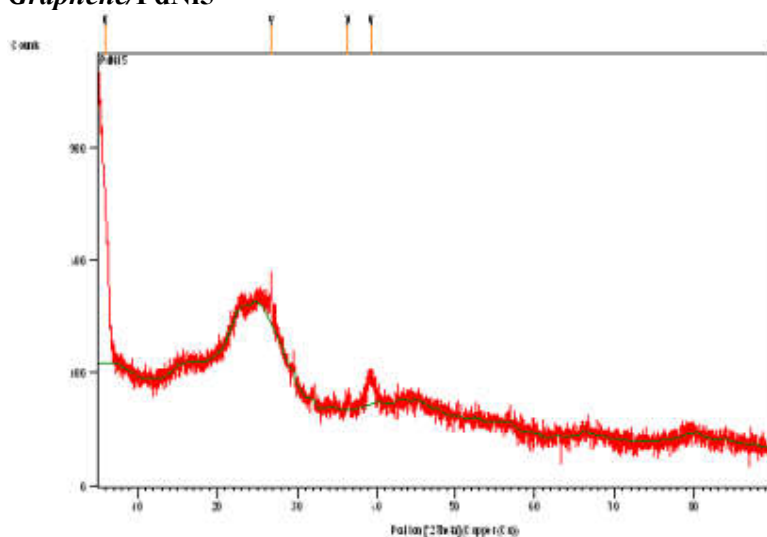
Lampiran 8: Grafik dan Daftar Puncak XRD CC-*Graphene*/Ni15



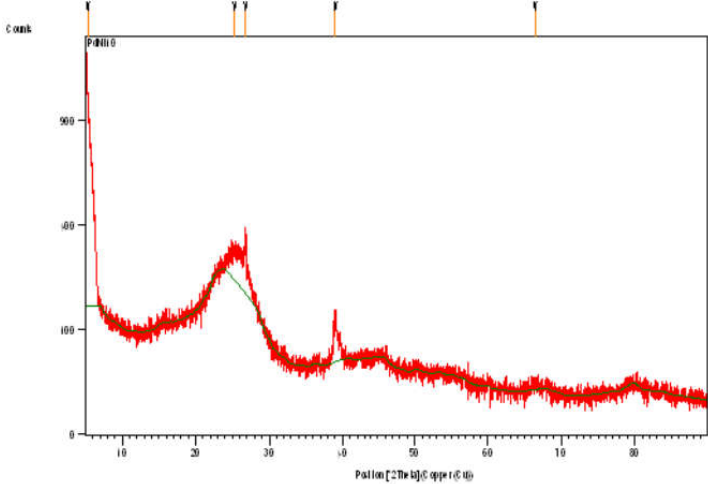
Lampiran 9: Grafik dan Daftar Puncak XRD CC-*Graphene*/Pd15



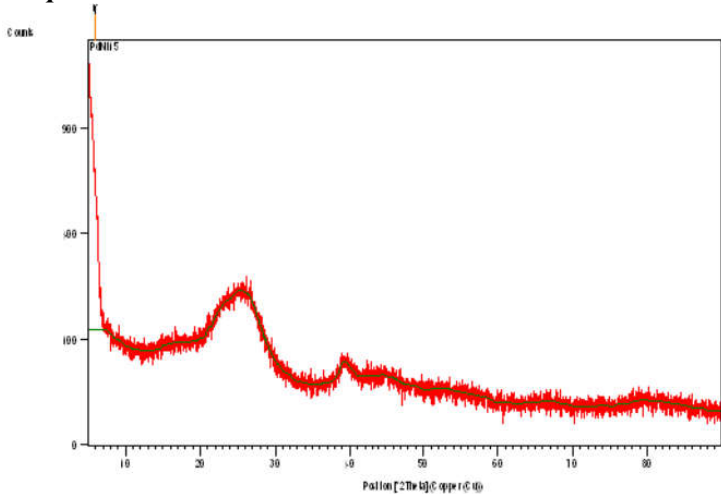
Lampiran 10: Grafik dan Daftar Puncak XRD CC- Graphene/PdNi5



Lampiran 11: Grafik dan Daftar Puncak XRD CC-*Graphene*/PdNi5



Lampiran 12: Grafik dan Daftar Puncak XRD CC-*Graphene*/PdN



BIODATA PENULIS



Yogi Nuriana lahir di Bandung pada tanggal 16 Januari 1994, dari pasangan suami istri yang bernama Tatang Suyatna dan Ninik Seniwati. Nama panggilannya Yogi, lahir sebagai anak kedua dari 2 bersaudara. Lahir dan tinggal di Jl. Kopo Gg. Lapang 1 RT. 09 RW 04 Kel. Kopo Kota Bandung. Penulis menempuh pendidikan formal pertama di TK Al Basyariah Bandung. Di tahun 2000 menempuh pendidikan sekolah dasar di

SDN Sindangreret Tasimalaya kemudian ditahun 2004 pindah ke SDN Babakan Ciparay 16 Bandung. Tahun 2006 melanjutkan pendidikan ke SMP Negeri 36 Bandung. Di tahun 2009 melanjutkan pendidikan di SMK Negeri 13 Bandung Jurusan Analisis Kimia program pendidikan selama 4 tahun. Selama menempuh pendidikan formal, penulis selalu mendapatkan nilai tertinggi di kelas dan sekolah kecuali pada saat kelas 1 SD dan kelas XII semester 2 SMK.

Pada tahun 2013 penulis melanjutkan pendidikan sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya jurusan Teknik Material & Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri. Selama menempuh pendidikan sarjana, penulis aktif di kegiatan organisasi sebagai staff Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa Himpunan Mahasiswa Teknik Material tahun 2014-2015 dan 2015-2016. Penulis juga aktif sebagai asisten praktikum kimia analitik selama 2014-2016. Kemudian di akhir 2016 penulis menjadi anggota Komisi Pemilihan Umum 2016 HMMT FTI ITS. Penulis juga memiliki sertifikat NDT *Level 1* untuk kategori *Liquid Penetrant Test* dan *Magnetic Test* dari PT. Radiant Utama Interinsco Tbk.

Untuk memperoleh gelar sarjana penulis telah menyelesaikan tugas akhir di bidang material inovasi dengan judul “Analisis Pengaruh Waktu *Sputtering* Pd dan Ni pada Sintesis Material Elektrokatalisis Berbahan Pd-Ni/*Graphene* terhadap Unjuk Kerja *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)”.